THƯ VIỆN
VIỆN KH - KTTV
Loại: SV
Số: 434

ĐOÀN VĂN BỘ

Các phương pháp phân tích
HÓA HỌC NƯỚC BIỂN

EBOOKBKMT.COM
Tài liệu kỹ thuật miễn phí

https://tieulun.hopto.org

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

ĐOÀN VĂN BỘ

CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH HÓA HỌC NƯỚC BIỂN

EBOOKBKMT.COM
Tài liệu kỹ thuật miễn phí

THƯ VIỆN
VIỆN KHÍ TƯỢNG THỦY VĂN
LOẠI: SV
SỐ: 434

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI - 2001

https://tieulun.hopto.org

Chịu trách nhiệm xuất bản:

Giám đốc NGUYỄN VĂN THỎA

Tổng biên tập NGUYỄN THIỆN GIÁP

Người nhận xét: TS PHÙNG ĐĂNG HIẾU

ThS PHẠM VĂN HUẤN

Biên tập và sửa bài: NGUYỄN THANH HÀ

Trình bày bìa: ĐINH QUỐC THẮNG

CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH HÓA HỌC NƯỚC BIỂN

Mã số : 01.77.ĐH2001. 345.2001.

In 1000 cuốn. Tại xí nghiệp in 15

Số xuất bản: 54/345/CXB. Số trích ngang 201 KH/XB.

In xong và nộp lưu chiểu Quý II năm 2001

https://tieulun.hopto.org

EBOOKBKMT.COM
Tài liệu kỹ thuật miễn phí

MỤC LỤC

Lời nói đầu 9

Mở đầu 11

Chương 1 XÁC ĐỊNH ĐỘ MUỐI NƯỚC BIỂN 13

1.1. Xác định độ clo và độ muối nước biển bằng phương pháp chuẩn độ bạc nitrat (phương pháp Knudsen) 13

1.1.1. Giới thiệu chung 13

1.1.2. Phương pháp Knudsen 15

1.1.3. Thiết bị và dụng cụ 19

1.1.4. Các hóa chất 21

1.1.5. Lấy và bảo quản mẫu nước 24

1.1.6. Quá trình xác định 24

1.1.7. Tính toán kết quả 29

1.1.8. Thứ tự công việc 31

1.2. Xác định độ clo của vùng nước nhạt ven bờ 32

1.2.1. Giới thiệu chung 32

1.2.2. Phương pháp xác định 33

1.2.3. Thiết bị và dụng cụ 33

1.2.4. Hóa chất 34

1.2.5. Lấy và bảo quản mẫu nước 35

1.2.6. Quá trình xác định 35

1.2.7. Tính toán kết quả 37

https://tieulun.hopto.org

1.2.8. Thứ tự công việc 38

Chương 2. XÁC ĐỊNH CÁC KHÍ HÒA TAN TRONG NƯỚC BIỂN 39

2.1. Xác định khí ôxy hòa tan bằng phương pháp chuẩn độ iôt (phương pháp vincler) 39

2.1.1. Giới thiệu chung 39

2.1.2. Phương pháp Vincler 41

2.1.3. Thiết bị và dụng cụ 43

2.1.4. Hóa chất 44

2.1.5. Lấy mẫu nước và cố định Ôxy hòa tan 47

2.1.6. Quá trình xác định 48

2.1.7. Tính toán kết quả 51

2.1.8. Thứ tự công việc 54

2.2. Xác định ôxy hòa tan trong nước biển khi có khí sunfuhydro 54

2.2.1. Phương pháp xác định 54

2.2.2. Thiết bị và dụng cụ 56

2.2.3. Hóa chất 56

2.2.4. Lấy và bảo quản mẫu nước 56

2.2.5. Quá trình xác định và tính toán kết quả 57

2.3. Xác định khí sunfuhydro hòa tan trong nước biển 57

2.3.1. Giới thiệu chung 57

2.3.2. Phương pháp xác định 58

2.3.3. Thiết bị và dụng cụ 61

2.3.4. Hóa chất 61

2.3.5. Lấy mẫu nước và cố định H_2S 62

https://tieulun.hopto.org

2.3.6. Quá trình xác định 63
2.3.7. Tính toán kết quả 65
2.3.8. Thứ tự công việc 66
Chương 3. XÁC ĐỊNH CÁC THÀNH PHẦN CỦA HỆ CÁCBÔNÁT TRONG NƯỚC BIỂN 69
3.1. Xác định pH nước biển bằng phương pháp so màu 69
3.1.1. Giới thiệu chung 69
3.1.2. Phương pháp so màu xác định pH nước biển 72
3.1.3. Dụng cụ và hóa chất 73
3.1.4. Lấy mẫu nước và xác định pH 76
3.1.5. Tính toán kết quả 79
3.1.6. Thứ tự công việc 85
3.2. Xác định độ kiềm nước biển 86
3.2.1. Giới thiệu chung 86
3.2.2. Phương pháp xác định độ kiềm nước biển 88
3.2.3. Dụng cụ và thiết bị 88
3.2.4. Hóa chất 89
3.2.5. Lấy và bảo quản mẫu nước 91
3.2.6. Quá trình xác định 92
3.2.7. Tính toán kết quả 93
3.2.8. Thứ tự công việc 95
3.3. Tính toán các thành phần hệ cacbonat trong biển 96
3.3.1. Giới thiệu chung 96
3.3.2. Phương pháp tính các thành phần hệ cacbonat 98

https://tieulun.hopto.org

Chương 4. XÁC ĐỊNH CÁC HỢP PHẦN DINH DƯỠNG VÔ CƠ VÀ CÁC CHẤT HỮU CƠ TRONG NƯỚC BIỂN 103

4.1. Ý nghĩa và nguyên tắc chung phương pháp so màu xác định các hợp phần dinh dưỡng vô cơ trong nước biển 103

4.1.1. Ý nghĩa 103

4.1.2. Nguyên tắc chung phương pháp so màu xác định các hợp phần dinh dưỡng vô cơ trong biển 105

4.2. Xác định phôtphát trong nước biển 107

4.2.1 Phương pháp xác định 107

4.2.2. Thiết bị và dụng cụ 108

4.2.3. Hóa chất 110

4.2.4. Lấy và bảo quản mẫu nước 112

4.2.5. Quá trình xác định 112

4.2.6. Tính toán kết quả 115

4.2.7. Thứ tự công việc 117

4.3. Xác định silicat trong nước biển 119

4.3.1. Phương pháp xác định 119

4.3.2. Dụng cụ và hóa chất 119

4.3.3. Lấy và bảo quản mẫu nước 120

4.3.4. Quá trình xác định 121

4.3.5. Tính toán kết quả 123

4.4. xác định nitrit trong nước biển 124

4.4.1. Phương pháp xác định 124

4.4.2. Dụng cụ và hóa chất 125

4.4.3. Lấy và bảo quản mẫu nước 127

https://tieulun.hopto.org

4.4.4. Quá trình xác định 127
4.4.5. Tính toán kết quả 128
4.5. Xác định nitrat trong nước biển 128
4.5.1. Phương pháp xác định 128
4.5.2. Thiết bị và dụng cụ 131
4.5.3. Hóa chất 131
4.5.4. Lấy và bảo quản mẫu nước 134
4.5.5. Quá trình xác định 134
4.5.6. Tính toán kết quả 136
4.5.7. Chú ý 136
4.6. Sử dụng thiết bị so màu xác định các hợp phần dinh dưỡng trong nước biển 136
4.6.1. Nguyên tắc chung 136
4.6.2. Quá trình xác định 138
4.6.3. Tính toán kết quả 139
4.6.4. Thứ tự công việc 140
4.7. Xác định hàm lượng chất hữu cơ trong nước biển qua nhu cầu ôxy hóa học (COD) 141
4.7.1. Giới thiệu chung 141
4.7.2. Phương pháp xác định COD nước biển 142
4.7.3. Dụng cụ và thiết bị 144
4.7.4. Hóa chất 145
4.7.5. Lấy và bảo quản mẫu nước 146
4.7.6. Quá trình xác định 146
4.7.7. Tính toán kết quả 149
Tài liệu tham khảo chính 151

https://tieulun.hopto.org

Chương 4. XÁC ĐỊNH CÁC HỢP PHẦN DINH DƯỠNG VÔ CƠ VÀ HỮU CƠ TRONG NƯỚC BIỂN

4.1. Ý nghĩa và nguyên tắc chung phương pháp xác định các hợp phần dinh dưỡng vô cơ trong nước biển 103

4.1.1. Ý nghĩa 103

4.1.2. Nguyên tắc chung phương pháp so màu xác định các hợp phần dinh dưỡng vô cơ trong biển 106

4.2. Xác định phosphat trong nước biển 107

EBOOKBKMT.COM
Tài liệu kỹ thuật miễn phí

LỜI NÓI ĐẦU

Giáo trình *Các phương pháp phân tích hóa học nước biển* được biên soạn để giảng dạy cho sinh viên chuyên ngành Hải dương học, Đại học Quốc gia Hà Nội. Đây cũng là tài liệu tham khảo tốt cho sinh viên các ngành Thủy văn, Thủy hóa và Môi trường của các trường đại học khác có liên quan đến lĩnh vực nghiên cứu biển, đồng thời cũng là tài liệu tham khảo đối với các thí nghiệm viên đang làm công tác phân tích hóa học nước biển ở Việt Nam.

Để tập trung vào những kiến thức thuộc về phân tích hóa học nước biển, giáo trình chú trọng giới thiệu cơ sở những phương pháp hóa học và quy trình thu mẫu, phân tích mẫu nước biển để xác định các hợp phần hòa tan trong nó. Ở đây không đi sâu và chi tiết vào các cách pha chế dung dịch, cách cân, đong, cách tẩy và làm sạch hóa chất, cách sử dụng các dụng cụ, thiết bị phân tích... Những kiến thức này sinh viên đã được trang bị từ các chuyên đề trước đó, từ các đợt thực tập Vật lý đại cương, Hóa học đại cương và Hóa học phân tích, hoặc tìm hiểu trong các tài liệu chuyên môn. Bởi vậy, yêu cầu đối với sinh viên khi học giáo trình này là phải có các kiến thức cơ bản về Hóa học biển, Hóa học đại cương và Hóa học phân tích. Trong quá trình hướng dẫn sinh viên học tập, giáo viên có thể nhắc lại và mở rộng thêm những kiến thức có liên quan.

Tác giả rất mong những góp ý để bổ sung và hoàn thiện giáo trình. Các ý kiến xin gửi về địa chỉ *Bộ môn Hải dương học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.*

Tác giả

https://tieulun.hopto.org

https://tieulun.hopto.org

MỞ ĐẦU

Ngày nay, các nghiên cứu hóa học biển không chỉ dừng lại ở việc xem xét hiện trạng phân bố các yếu tố hóa học tại vùng biển nghiên cứu mà đã đi sâu vào cơ chế và bản chất của các quá trình và hiện tượng, đó là nguồn gốc hình thành các hợp phần hóa học nước biển, quy luật phân bố và biến động của chúng, mối quan hệ giữa các yếu tố với nhau và với môi trường, với sinh vật, với quá trình tương tác biển-khí quyển-thạch quyển-sinh quyển, với chu trình vật chất và chu trình sinh-địa-hóa. Các nghiên cứu hóa học biển với quy mô và nội dung như vậy đã giúp ích rất nhiều cho các nghiên cứu vật lý, động lực, sinh học, sinh thái, tài nguyên và nguồn lợi sinh vật và phi sinh vật... của vùng biển, đặc biệt trong việc nghiên cứu và kiểm soát môi trường biển.

Thực tế, Hải dương học ngày nay đã và đang sử dụng một số máy móc, thiết bị có thể đo trực tiếp từ nước biển một vài tính chất và hợp phần hóa học như độ muối, độ dẫn điện, độ đục, Ôxy hòa tan, pH... với độ chính xác cao. Có thiết bị như CTD-Rosette, RCM-9, RCM-12 hoặc Aquashuttle, Nvshuttle... còn đo được đồng bộ một số yếu tố theo cấu trúc thẳng đứng và có thể ghi số liệu vào băng từ, rất tiện lợi cho việc xử lý kết quả trên máy tính. Tuy nhiên để xác định nồng độ của phần lớn các yếu tố hóa học nước biển, hiện tại vẫn phải sử dụng các phương pháp phân tích hóa học truyền thống như chuẩn độ mẫu nước, so màu của mẫu với dung dịch chuẩn... Chỉ khác là nếu trước đây việc phân tích hóa học nước biển được thực hiện hoàn toàn bằng các thao tác thủ công thì ngày nay Hải dương học đã có các thiết bị phụ trợ (máy so màu quang điện, phổ quang kế, sắc

https://tieulun.hopto.org

ký khí, quang phổ hấp thụ nguyên tử...) giúp cho việc phân tích được nhanh chóng, chính xác và loại bỏ được các sai số chủ quan của người phân tích. Song với phông chung nền kinh tế của đất nước hiện nay, các máy móc, thiết bị đo và phân tích hiện đại như vậy thường không phù hợp với nguồn tài chính của các đề tài, dự án và các cơ sở đào tạo và nghiên cứu khoa học biển. Trong đại đa số các trường hợp, phương pháp phân tích hóa học truyền thống vẫn là hữu hiệu đối với các nghiên cứu hóa học biển ở nước ta và nhiều nước trên thế giới, ngay cả khi có các thiết bị đo hiện đại đi kèm.

Giáo trình này trình bày một số phương pháp hóa học chuẩn và thông dụng xác định các hợp phần hóa học hòa tan trong nước biển, đó là các phương pháp phân tích truyền thống, có độ chính xác cao, đã và đang được ứng dụng rộng rãi, phù hợp với quy mô và điều kiện nghiên cứu biển Việt Nam. Ở đây tập trung vào các phương pháp và quy trình, từ bước thu mẫu nước đến phân tích hóa học mẫu nước để xác định một số yếu tố hóa học thường được quan tâm nhất và thậm chí không thể thiếu được trong các chuyến điều tra khảo sát biển: đó là các yếu tố hóa học biển như độ muối, Ôxy hòa tan, độ kiềm, các hợp chất dinh dưỡng vô cơ Phốtphát, Nitrít, Nitrat, Silicat và một vài yếu tố môi trường biển như pH, khí độc Sunfuhydro, nhu cầu ôxy hóa học.

https://tieulun.hopto.org

Chương 1

XÁC ĐỊNH ĐỘ MUỐI NƯỚC BIỂN

1.1. XÁC ĐỊNH ĐỘ CLO VÀ ĐỘ MUỐI NƯỚC BIỂN BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ BẠC NITRAT (PHƯƠNG PHÁP KNUDSEN)

1.1.1. Giới thiệu chung

Độ muối nước biển là đại lượng đặc trưng định lượng cho lượng các chất khoáng rắn hòa tan (các muối) trong nước biển. Đó là một trong các thông số vật lý cơ bản của Hải dương học để chỉ thị khối nước, tính toán các yếu tố động lực và tìm hiểu định tính một số đặc trưng sinh thái phân bố sinh vật biển... Xác định chính xác độ muối nước biển là nhiệm vụ quan trọng và không thể thiếu của mọi nghiên cứu hải dương.

Ngày nay, Hải dương học đã sử dụng các máy và các thiết bị đo độ muối nước biển thông qua việc đo độ dẫn điện, đo tỷ trọng, đo tốc độ truyền âm... Các phương pháp sử dụng máy hoặc các thiết bị đo độ muối như trên được gọi chung là các phương pháp vật lý, có ưu điểm là thao tác đơn giản và đọc được ngay giá trị độ muối nước biển mà không cần qua một bước tính toán trung gian nào. Một số thiết bị hiện đại được chế tạo và thường xuyên được cải tiến trong khoảng 10 năm gần đây của Mỹ, Nhật Bản, Nauy... còn có khả năng đo độ muối liên tục từ mặt biển đến độ sâu hàng nghìn mét (đo profile thẳng đứng độ muối), có thể số hóa kết quả đo và ghi vào băng từ, hoặc có cáp chuyên dụng truyền thông tin từ đầu đo đến máy tính và xử lý

https://tieulun.hopto.org

ngay các kết quả trong khi đầu đo vẫn đang ở độ sâu làm việc. Một ưu thế khác của các thiết bị đo là có thể gắn nhiều đầu đo có chức năng khác nhau (đo nhiệt độ, pH, Ôxy hòa tan, độ đục, cường độ bức xạ, sắc tố quang hợp...) và do vậy có thể đồng bộ đo nhiều yếu tố môi trường tại vị trí khảo sát.

Nhược điểm chung của một số máy và thiết bị xác định độ muối nước biển là độ chính xác của phép đo không cao, thường chỉ đạt ±0,1‰ (trừ một số máy hoặc thiết bị hiện đại, tinh vi) và phụ thuộc rất nhiều vào độ chính xác của phép đo nhiệt độ nước biển để tính toán các số hiệu chỉnh. Điều này thường gặp thấy ở các máy hoặc thiết bị đo độ muối dựa trên nguyên lý đo tỷ trọng nước biển hoặc đo tốc độ truyền âm, hoặc gặp thấy ở các thiết bị đo độ dẫn điện được sản xuất từ những năm 70, 80 và trước nữa. Ngay một số thiết bị hiện đại ngày nay cũng có loại được chế tạo và sản xuất ra chỉ với mục đích kiểm tra chất lượng môi trường (ví dụ máy WQC của Nhật Bản) nên độ chính xác của phép đo độ muối không cao.

Trong nhiều trường hợp, kết quả đo độ muối như vậy không thỏa mãn yêu cầu của Hải dương học, nhất là yêu cầu của các bài toán về động lực khối nước. Một đặc điểm khác dẫn đến tình trạng chưa phổ dụng ở Việt Nam các máy và thiết bị đo độ muối nước biển có độ chính xác cao (và nói chung là các thiết bị đo các yếu tố môi trường biển) là chúng có giá thành quá cao so với phông kinh tế hiện tại của đất nước, trong đại đa số các trường hợp đều không phù hợp với nguồn tài chính của các dự án, đề tài hoặc các cơ sở nghiên cứu và đào tạo khoa học biển. Nhiều loại máy đo mới, hiện đại và chính xác (ví dụ CTD-Rosette của hãng Seabird Electronics Inc, hoặc Aquashuttle hay Nvshuttle của hãng Chelsea Instruments...) không những có giá thành cao mà còn đòi hỏi những tiêu chuẩn kỹ thuật đi kèm, như là phải có tàu nghiên cứu lớn, vị trí lắp đặt trên tàu và các điều kiện làm việc phải chuẩn - những yêu cầu này hiện

https://tieulun.hopto.org

tại ngành khoa học biển nước ta chưa thể đáp ứng và thỏa mãn trọn vẹn.

Phương pháp hóa học xác định độ muối nước biển mặc dù "cồng kềnh" hơn các phương pháp vật lý do phải chuẩn bị trước hóa chất và các dụng cụ lấy mẫu và phân tích (cũng không phức tạp và tốn kém lắm), song lại cho độ chính xác cao (±0,02‰) thỏa mãn yêu cầu của Hải dương học. Đó là phương pháp chuẩn độ mẫu nước biển bằng dung dịch Bạc Nitrat ($AgNO_3$), hay phương pháp xác định độ muối theo độ Clo. Phương pháp này do M. Knudsen đề xuất nên còn được gọi là phương pháp Knudsen, được Uỷ ban Quốc tế về nghiên cứu biển công nhận từ năm 1902. Cho đến nay, đây là phương pháp hóa học duy nhất của Hải dương học dùng để xác định độ Clo và độ muối nước biển.

Cũng cần nói thêm là, mặc dù Hải dương học hiện nay đã sử dụng các thiết bị có độ chính xác cao để đo độ muối nước biển, song phương pháp Knudsen vẫn được sử dụng rộng rãi trong Hải dương học Việt Nam và thế giới bởi quy trình phân tích đơn giản, độ chính xác cao và chi phí ít hơn nhiều so với các phương pháp vật lý. Đặc biệt, khi chúng ta cần tổ chức cùng một lúc nhiều đội khảo sát mà lại không đủ khả năng trang bị máy đo cho tất cả các đội thì việc lấy mẫu nước để phân tích độ muối theo phương pháp Knudsen là bắt buộc.

1.1.2. Phương pháp Knudsen

Như đã biết, trong nước biển tổng hàm lượng của 11 thành phần chính (gồm các ion và phân tử là Cl^- , SO_4^{-2}, ($HCO_3^-+CO_3^{-2}$), Br^-, F^-, H_3BO_3, Na^+, Mg^{+2}, Ca^{+2}, K^+, Sr^{+2}) chiếm tới 99,99% tổng lượng các chất khoáng hòa tan. Điều đó có nghĩa là trị số độ muối nước biển được quyết định bởi tổng hàm lượng của chỉ 11 thành phần này, trong đó đáng kể nhất là Cl^- (55,04%) và Na^+ (30,61%), tiếp đó là SO_4^{-2} (7,68%) và Mg^{+2} (3,69%).

Mặc dù độ muối nước biển có thể biến đổi trong những giới hạn khá rộng, nhưng tỉ lệ khối lượng giữa các thành phần chính

https://tieulun.hopto.org

của nó hầu như không đổi ở mọi vùng biển trên thế giới, trừ các vùng cửa sông, đầm phá, vũng vịnh kín và các biển kém trao đổi nước với đại dương. Điều này đã được Marxet phát hiện từ năm 1819. Hơn 50 năm sau, vào năm 1876, Ditmar cũng đã khẳng định Marxet trên cơ sở nghiên cứu thành phần muối nước biển ở nhiều vùng trên thế giới và đã tổng kết thành quy luật cơ bản của Hóa học hải dương:

"Trong nước đại dương xa bờ, tỷ số giữa nồng độ của các ion chính luôn không đổi, không phụ thuộc vào trị số tuyệt đối của độ muối".

Từ quy luật này có thể dễ dàng suy ra rằng để xác định độ muối nước biển (được coi tương đương với tổng nồng độ 11 thành phần chính), chỉ cần xác định chính xác hàm lượng một thành phần chính nào đó, rồi bằng các tính toán đơn giản theo mối quan hệ đã biết sẽ xác định được giá trị độ muối. Ion Clo đã được chọn cho mục đích này vì sự có mặt của nó trong nước biển với nồng độ lớn nhất chính là một đảm bảo cho việc xác định nó một cách nhanh chóng và chính xác bằng các phương pháp hóa học đơn giản (nồng độ trung bình của Cl^- trong nước bề mặt đại dương là 19,3534 g/kg).

Để xác định hàm lượng ion Clo trong nước biển, người ta cho dung dịch Bạc Nitrat ($AgNO_3$) có nồng độ biết trước tác dụng với một thể tích mẫu nước, khi đó ion Clo của mẫu bị kết tủa ở dạng AgCl màu trắng sữa. Tuy nhiên, do trong nước biển còn có mặt đồng thời các halogen khác (F^-, Br^-, I^-) nên kết tủa trắng sữa kể trên ngoài AgCl còn có cả AgF, AgBr và AgI. Bởi vậy, cái gọi là "hàm lượng ion Clo" xác định theo cách này thực chất là tổng hàm lượng các halogen có trong mẫu nước biển - gọi là độ Clo.

Trên cơ sở các nghị quyết của Hội nghị quốc tế về Hải dương học họp tại Stốckhôm (Thụy Điển) năm 1889 và 1901, M. Knudsen và cộng sự đã thực hiện một khối lượng lớn các công việc nhằm xác định chính xác mối quan hệ định lượng giữa độ

https://tieulun.hopto.org

muối với độ Clo nước biển. Các tác giả cũng đã xây dựng định nghĩa về các đại lượng này như sau:

- Độ muối nước biển là trọng lượng cặn khô tính bằng gam (cân trong chân không) của một kilogam nước biển, với điều kiện tất cả các halogen trong đó được thay thế bằng lượng Clo tương đương, những muối cácbonat được thay bằng ôxit và các chất hữu cơ bị phân hủy hết ở 480°C.

- Độ Clo nước biển là tổng trọng lượng (tính bằng gam sau khi đã quy đổi tương đương sang lượng Clo) của các halogen có trong 1kg nước biển. (Năm 1940, Jacobxen và Knudsen khi dựa vào độ Clo của nước biển tiêu chuẩn Copenhagen đã đưa ra một định nghĩa khác: Độ Clo, về trị số tương đương với số gam Bạc tinh khiết cần thiết để làm kết tủa hết các halogen có trong 0,3285234 kg nước biển).

- Đối với nước đại dương và các biển trao đổi tốt với đại dương, mối quan hệ giữa độ muối (tính bằng g/kg, ký hiệu S‰), tỷ trọng tại 0°C (ký hiệu ρ_0) và độ Clo (tính bằng g/kg, ký hiệu Cl‰) như sau:

$$S‰ = 1,805\ Cl‰ + 0,03 \quad (1.1)$$

$$\rho_0 = 0,068 + 1,4708Cl - 0,00157\ Cl^2 + 0,000398\ Cl^3 \quad (1.2)$$

Ngoài công thức nêu trên, những năm sau này một số tác giả còn xây dựng những công thức về mối quan hệ giữa tổng nồng độ các ion (tính bằng g/kg, ký hiệu ΣI‰), độ muối và độ Clo của nước biển.

Ví dụ:

Lymen và Fleming (1940):

$$\Sigma I‰ = 0,069 + 1,8112\ Cl‰$$

Kocx (1963):

$$S‰ = 1,80655\ Cl‰$$

Kocx (1966):

$$\Sigma I‰ = 1,81578 Cl‰ \text{ và}$$

THƯ VIỆN
VIỆN KHÍ TƯỢNG THỦY VĂN
LOẠI: 551
SỐ: 434

https://tieulun.hoptp.org

$$\Sigma I‰ = 1{,}005109\ S‰$$

Thực tế nghiên cứu hóa học biển chứng tỏ rằng giá trị ΣI‰ gần với độ muối thực của nước biển hơn là giá trị S‰, song sự sai khác của chúng không đáng kể, chỉ vào khoảng ±0,004‰ khi độ muối nước biển nằm trong khoảng 30-40‰.

Như vậy, việc xác định độ muối nước biển được quy về xác định độ Clo. Thực chất của phương pháp Knudsen xác định độ Clo là dùng dung dịch Bạc Nitrat ($AgNO_3$) có nồng độ biết trước để chuẩn độ một thể tích mẫu nước biển (thường là 15 ml) cho tới khi các halogen trong đó bị kết tủa hết ở dạng muối Bạc màu trắng sữa. Phản ứng thu gọn của quá trình này (ví dụ với Clo) như sau:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow \text{ (trắng sữa)} \qquad (1.I)$$

Biết được thể tích dung dịch $AgNO_3$ đã sử dụng để kết tủa hết các halogen có trong lượng mẫu nước kể trên, dễ dàng xác định được hàm lượng tổng cộng của chúng, tức là độ Clo của mẫu nước.

Để xác định chính xác thời điểm các halogen bị kết tủa hết (còn gọi là thời điểm tương đương), là thời điểm mà trong mẫu nước đang chuẩn độ không còn các ion halogen tự do nữa, người ta sử dụng dung dịch Kali Cromat (K_2CrO_4) làm chỉ thị màu. Nếu thêm vài giọt chỉ thị màu vào mẫu nước rồi đem chuẩn độ thì kết tủa màu da cam (Ag_2CrO_4) sẽ được tạo thành cùng với kết tủa trắng sữa. Nhưng do Ag_2CrO_4 kém bền vững nên nó lại bị phân ly và các ion Bạc mới tái tạo này sẽ tiếp tục kết hợp với các halogen tự do của mẫu nước, nghĩa là màu da cam lại biến mất. Màu da cam sẽ ổn định và không biến mất khi và chỉ khi quá trình kết tủa các halogen thực sự kết thúc. Phản ứng thu gọn của quá trình hình thành màu da cam như sau:

$$CrO_4^{-2} + 2\,Ag^+ \Leftrightarrow Ag_2CrO_4 \text{ (da cam)} \qquad (1.II)$$

Có hai điểm cần chú ý khi sử dụng phương pháp Knudsen:

https://tieulun.hopto.org

Thứ nhất:

Định lượng của phản ứng (1.I) phụ thuộc vào pH của mẫu nước biển. Nếu mẫu nước quá kiềm tính (nhiều OH^-) thì lượng dung dịch $AgNO_3$ tiêu hao khi chuẩn độ mẫu sẽ nhiều hơn một chút so với lượng $AgNO_3$ thực sự để kết tủa hết các halogen, theo cơ chế:

$$2Ag^+ + 2OH^- \longrightarrow 2AgOH \longrightarrow Ag_2O + H_2O$$

Qua thực nghiệm thấy rằng, phương pháp Knudsen áp dụng tốt nhất khi pH của mẫu nước nằm trong khoảng 7,5-8,6. Đây là khoảng pH của nước biển và đại dương ở mọi vùng trên thế giới (trừ một vài vùng đặc biệt) nên có thể yên tâm sử dụng phương pháp Knudsen trong mọi trường hợp.

Thứ hai:

Phương pháp Knudsen được xây dựng trên cơ sở quy luật cơ bản của Hóa học hải dương, từ đó dẫn đến công thức 1.1 và các công thức khác như đã nêu. Bởi vậy nó chỉ đúng với nước biển khơi, các biển, vịnh hoặc vùng nước lưu thông tốt với biển khơi và các khu vực ít chịu ảnh hưởng của nước lục địa. Các vùng nước cửa sông, vũng vịnh kín, đầm phá ven biển... có thành phần ion rất khác với nước biển và do đó không có tính hằng định về tỷ lệ nồng độ các hợp phần chính, sẽ không áp dụng được phương pháp này (mục 1.2 sẽ trình bày phương pháp xác định độ Clo của các đối tượng nước đó).

1.1.3. Thiết bị và dụng cụ

Biuret và Pipet biển là các thiết bị cơ bản để xác định độ Clo của nước biển theo phương pháp Knudsen. Chúng có cấu trúc đặc biệt, khác với các Biuret và Pipet thông thường sử dụng trong các phòng thí nghiệm.

Nét đặc biệt thứ nhất của các loại Biuret và Pipet biển là bộ phận điều chỉnh chính xác dung dịch ở vạch số "0". Trước đây M. Knudsen đã chế tạo các thiết bị này với việc thiết lập

https://tieulun.hopto.org

vạch "0" nhờ van 2 ngả. Khi dung dịch được bơm vào Biuret (hoặc hút vào Pipet) các lỗ van được đóng mở bằng tay một cách hợp lý để sao cho dung dịch chiếm toàn bộ thể tích Biuret (hoặc Pipet) tới vạch số "0".

Ngày nay các Biuret và Pipet biển có cấu trúc đơn giản mà vẫn đạt được độ chính xác cao. Vạch số "0" được thiết lập tự động nhờ một ống mao dẫn hình "mỏ hạc" nằm ở phần trên cùng của thiết bị. Số "0" của thang chia độ ứng với đầu mút của mỏ hạc, lỗ thoát của mỏ hạc có đường kính khoảng 1mm. Pipet biển sử dụng riêng cho mục đích phân tích độ Clo có dung tích chính xác bằng 15 ml. Muốn lấy đầy dung dịch vào Biuret (hoặc Pipet), chỉ cần bơm (hoặc hút) dung dịch vào thiết bị cho tới khi có một ít tràn qua mỏ hạc (dĩ nhiên lượng tràn qua này phải được thu gom vào một bình chứa nào đó). Như vậy vạch số "0" được thiết lập mà không cần có thao tác gì thêm.

Nét đặc biệt thứ 2 của Biuret biển dùng để xác định độ Clo là mỗi độ chia nguyên của nó có thể tích đúng bằng 2 ml và được vạch dấu thành 20 phần đều nhau. Như vậy thể tích mỗi phần là 0,1ml và khoảng cách giữa hai vạch liền nhau là 0,05 độ chia. Điều này cho phép đọc bằng mắt thường vị trí mặt khum của dung dịch trong Biuret chính xác tới 0,01 độ chia.

Biuret và Pipet biển nhất thiết phải có bảng kiểm định kèm theo. Việc sử dụng chúng bắt buộc phải tuân thủ một cách nghiêm ngặt các quy trình, động tác và các điều kiện làm việc (sẽ nêu ở phần sau).

Ngoài Biuret và Pipet tự động, cần có thêm các dụng cụ sau:

- Cốc chuẩn độ thể tích khoảng 300 ml, có thể sử dụng loại cốc đốt bình thường.

- Máy khuấy cơ hoặc máy khuấy từ. Trường hợp không có máy khuấy có thể dùng đũa khuấy thủy tinh nhưng đầu đũa phải bọc cao su để tránh va đập vào thành cốc chuẩn độ lúc làm việc.

https://tieulun.hopto.org

- Ống nhỏ giọt (dùng cho dung dịch chất chỉ thị).

- Các bình và chai lọ xẫm màu để chứa dung dịch Bạc Nitrat (thể tích từ 3 đến 5 lit), nắp bằng cao su.

- Bình để bảo quản nước biển tiêu chuẩn có thể tích 300 ml, nút thủy tinh mài và có chụp thủy tinh hoặc cao su để chống bay hơi.

- Chậu rửa, bình chứa chất thải... và các dụng cụ thông thường khác.

1.1.4. Các hóa chất

Nước biển tiêu chuẩn

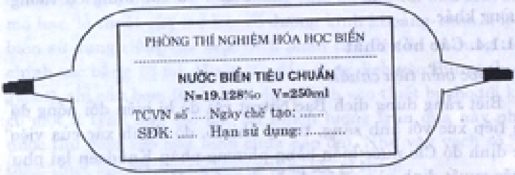
Biết rằng dung dịch Bạc Nitrat rất dễ bị biến đổi nồng độ khi tiếp xúc với ánh sáng, trong khi đó, độ chính xác của việc xác định độ Clo nước biển bằng phương pháp Knudsen lại phụ thuộc quyết định vào sự ổn định của nồng độ dung dịch này. Do vậy, kiểm tra nồng độ dung dịch Bạc Nitrat là công việc bắt buộc và thường xuyên.

Để kiểm tra nồng độ dung dịch Bạc Nitrat, người ta đã sử dụng "nước biển tiêu chuẩn". Đó là nước tầng mặt đại dương được lấy về, lọc kỹ và xử lý theo một quy trình nghiêm ngặt, độ Clo của nó được xác định chính xác và về giá trị gần với 19,38‰. Nước biển có độ Clo 19,38‰ sẽ có độ muối 35‰ - đó là giá trị trung bình độ muối nước tầng mặt đại dương thế giới.

Trong Hóa học biển thực hành thường sử dụng nước biển tiêu chuẩn được điều chế sẵn tại các phòng thí nghiệm chuyên môn, có độ Clo chính xác bằng 19,38‰. Nước biển tiêu chuẩn sau khi điều chế được bảo quản trong các Ampun thủy tinh hàn kín hai đầu, thể tích khoảng 250ml, nhãn gắn trên Ampun có ghi đầy đủ các thông tin về trị số độ Clo, nơi và thời điểm sản xuất, thời hạn sử dụng... (hình 1.1). Nước biển tiêu chuẩn của Đan Mạch được ưa dùng nhiều nhất trên thế giới. Ở Việt Nam

https://tieulun.hopto.org

thường sử dụng loại nước biển tiêu chuẩn do Liên Xô cũ chế tạo (trước đây cũng hay dùng loại do Trung Quốc sản xuất). Năm 1980, Viện Nghiên cứu biển Hải Phòng (nay là Phân viện Hải dương học Hải Phòng) đã chế tạo được nước biển tiêu chuẩn có độ Clo chính xác bằng 19,128‰, đã được đưa vào tiêu chuẩn Việt Nam và được một số cơ quan nghiên cứu biển trong nước sử dụng.



Hình 1.1: **Ampun nước biển tiêu chuẩn**

Dung dịch Bạc Nitrat ($AgNO_3$)

Để tiện lợi trong việc tính toán kết quả, nồng độ dung dịch Bạc Nitrat cần được chọn theo nguyên tắc: nếu chuẩn độ V ml nước biển tiêu chuẩn thì thể tích dung dịch chỉ dùng (biểu diễn qua độ chia trên Biuret) có giá trị đúng bằng độ Clo của nước biển tiêu chuẩn. Ví dụ nếu ta chuẩn độ 15 ml nước biển tiêu chuẩn có độ Clo 19,38‰ thì số đọc trên Biuret cũng phải là 19,38 độ chia. Cách chọn nồng độ dung dịch Bạc Nitrat như vậy sẽ làm đơn giản rất nhiều việc tính toán kết quả, bởi vì số đọc trên Biuret nói chung rất gần trị số độ Clo của mẫu nước. Sự sai khác không nhiều giữa hai giá trị này sẽ được hiệu chỉnh.

Để lựa chọn nồng độ dung dịch Bạc Nitrat thỏa mãn yêu cầu trên, ta phải dựa vào trị số độ Clo của nước biển tiêu chuẩn. Chẳng hạn nếu dùng nước biển tiêu chuẩn có độ Clo bằng 19,38‰ (tỷ trọng tương ứng là 1,02674) thì nồng độ dung dịch Bạc Nitrat (g/l) phải là:

https://tieulun.hopto.org

$$(4,791 \cdot 15 \cdot 1,02674)/2 = 36,89$$

Trong đó 4,791 là số gam tinh thể Bạc Nitrat tinh khiết cần thiết để kết tủa hết 1 gam Clo; 15 là số mililit nước biển tiêu chuẩn dùng để chuẩn độ; 2 là thể tích (ml) một độ chia nguyên của Biuret. Việc chứng minh công thức này không khó, ở đây không trình bày.

Vì muối Bạc Nitrat thường không được tinh khiết tuyệt đối nên thay cho giá trị 36,89, người ta thường lấy 37,1 gam tinh thể Bạc Nitrat để pha thành một lít dung dịch. Lượng tinh thể sau khi cân được đưa ngay vào bình xẫm mầu và pha với một ít nước cất cho tan hết, sau đó bổ sung nước cất cho đến thể tích cần thiết, lắc đều để xáo trộn dung dịch. Nước cất để pha dung dịch phải thật tinh khiết và không có lẫn Clo. Dung dịch pha chế xong phải hoàn toàn trong suốt, nếu không trong suốt phải đặt vào chỗ tối cho đến khi hoàn toàn trong suốt mới được sử dụng. Tuỳ theo số lượng mẫu cần phân tích, có thể chuẩn bị sẵn từ 3 đến 5 lít và để bất động trong bóng tối vài ba ngày.

Chú ý rằng dung dịch Bạc Nitrat rất dễ biến đổi nồng độ khi tiếp xúc với ánh sáng nên ngoài việc dùng các bình thủy tinh màu để chứa chúng, mọi biện pháp cách ly dung dịch với ánh sáng (bọc vải đen dày, để nơi tối) là rất cần thiết.

Dung dịch chất chỉ thị Kali Crommat 10% (K_2CrO_4)

Với mục đích là chỉ thị màu cho thời điểm tương đương, nồng độ dung dịch K_2CrO_4 không cần thiết phải có độ chính xác cao. Tuy vậy, chế phẩm để pha chế dung dịch phải tinh khiết, không có lẫn tạp chất có thể tác dụng được với Bạc Nitrat hoặc làm đổi mầu hỗn hợp lúc chuẩn độ.

Dùng cân kỹ thuật lấy 10 gam muối K_2CrO_4 sạch và hòa với 90 ml nước cất, ta có dung dịch Kali Crommat 10%.

Ngoài 3 hóa chất trên, cần có hỗn hợp rửa Crôm + axit Sunfuric loãng (gọi là nước Crôm) để rửa dụng cụ, mỡ để bôi

https://tieulun.hopto.org

trơn các van của Biuret, Pipet và một vài hóa chất tẩy rửa thông thường khác.

1.1.5. Lấy và bảo quản mẫu nước

Khi thiết bị lấy nước biển được kéo lên boong tầu, các khảo sát viên bắt đầu thực hiện công việc lấy mẫu. Với mục đích lấy mẫu xác định độ Clo, có thể sử dụng chai lọ bất kỳ (bằng thủy tinh hoặc nhựa), nhưng phải sạch và có nút kín để tránh bay hơi nước. Mẫu để xác định độ Clo được lấy sau các mẫu xác định pH và ôxy hòa tan.

Các chai lọ sử dụng lần đầu cần được rửa cẩn thận bằng nước Crôm và nước ngọt, sau đó ngâm bằng nước biển từ 1 đến 1,5 tháng và chỉ đổ nước đang ngâm chai lọ đi trước lúc sử dụng. Trước khi lấy mẫu nước vào lọ cần phải tráng lọ 2-3 lần bằng chính nước cần lấy. Không nên lấy nước đầy lọ để tránh bật nút do nhiệt độ thay đổi làm giãn nở thể tích nước trong lọ. Khi chuyển mẫu đi xa phải buộc chằng nút cẩn thận.

1.1.6. Quá trình xác định

Trước lúc bắt đầu làm việc, mọi thiết bị và dụng cụ phải được rửa sạch bằng nước Crôm và tráng bằng nước cất, sắp xếp dụng cụ trên bàn làm việc cùng với các hóa chất cần thiết sao cho thật tiện lợi. Chỗ làm việc phải được chiếu sáng tốt nhưng không được để ánh sáng mặt trời trực tiếp rọi vào.

Kiểm tra nồng độ dung dịch Bạc Nitrat

Nồng độ dung dịch Bạc Nitrat rất dễ biến đổi dưới tác dụng của ánh sáng nên việc kiểm tra nó phải được thực hiện hàng ngày (trước lúc phân tích mẫu).

Trước hết tráng Biuret bằng chính dung dịch Bạc Nitrat cần kiểm tra, sau đó lấy đầy dung dịch vào Biuret cho tới vạch số "0". Cần phải thấy rõ trong Biuret không có bọt khí, nếu có phải làm lại.

https://tieulun.hopto.org

Tiếp đó, dùng Pipet sạch đã kiểm định (loại thể tích cố định 15 ml) lấy 15 ml nước biển tiêu chuẩn cho vào cốc chuẩn độ đã được rửa sạch bằng nước cất (trước khi lấy nước biển tiêu chuẩn, Pipet cũng phải được tráng cẩn thận bằng chính nước biển tiêu chuẩn). Để không gây sủi bọt khi cho nước biển tiêu chuẩn vào cốc chuẩn độ, đầu Pipet phải đặt sát vào thành cốc. Khi chất lỏng đã chảy hết vào cốc, chờ 15 giây sau mới được nhấc đầu Pipet ra khỏi thành cốc và đặt Pipet vào vị trí quy định. Nhất thiết không được thổi vào chất lỏng còn dính ở đầu Pipet.

Tiếp đó nhỏ 5 giọt K_2CrO_4 10% vào lượng nước biển tiêu chuẩn đã lấy. Kiểm tra lại một lần nữa dung dịch Bạc Nitrat trong Biuret đã đúng ở vạch "0" chưa, có bọt khí trong Biuret không? Nếu mọi yêu cầu đã được thỏa mãn thì bắt đầu chuẩn độ nước biển tiêu chuẩn.

Trong quá trình chuẩn độ cần khuấy liên tục để phá vỡ các kết tủa trắng sữa. Nếu kết tủa không bị phá vỡ, nó sẽ bao bọc và giữ luôn một lượng halogen nào đó của nước biển tiêu chuẩn, và do đó sẽ làm sai lệch phép hiệu chỉnh nồng độ dung dịch Bạc Nitrat. Lúc đầu có thể mở to van Biuret để dung dịch Bạc Nitrat chảy nhanh xuống cốc chuẩn độ. Khi đã xuất hiện các vệt đỏ da cam thì hãm van lại và cho dung dịch chảy từng giọt một thật cẩn thận (gần đến thời điểm tương đương có thể chỉ cho chảy từng nửa giọt một). Việc chuẩn độ được coi là kết thúc khi và chỉ khi màu da cam xuất hiện rõ nét, phân bố đồng đều trong chất lỏng ở cốc chuẩn độ và không bị mất đi sau 20-25 giây tạm ngừng chuẩn độ và khuấy. Ghi lại số đọc trên Biuret với độ chính xác 0,01 độ chia.

Tiến hành chuẩn độ lại nước biển tiêu chuẩn lần thứ hai với tất cả quy trình và điều kiện hoàn toàn tương tự. Nếu số đọc trên Biuret của 2 lần chuẩn độ không khác nhau quá 0,02 thì

https://tieulun.hopto.org

giá trị trung bình của 2 số đọc được sử dụng để tính toán kết quả. Nếu sự sai khác vượt quá 0,02 thì phải chuẩn độ lại lần thứ ba và lấy 2 kết quả thỏa mãn yêu cầu trên. Nếu lần thứ 3 vẫn có sự sai khác ngoài giới hạn cho phép thì có thể do dung dịch Bạc Nitrat chưa được xáo trộn đều, ta phải lắc bình thật kỹ để xáo trộn lại dung dịch.

Với cách chọn nồng độ dung dịch Bạc Nitrat như đã nêu ở mục 1.1.4 thì về nguyên tắc số đọc trên Biuret phải bằng giá trị độ Clo của nước biển tiêu chuẩn, tức là số đọc phải bằng 19,38 (trong trường hợp này đã sử dụng nước biển tiêu chuẩn có độ Clo 19,38‰). Tuy nhiên do mức độ sạch của hóa chất, do sai số của các phép cân, đong... mà điều này không đạt được. Nhưng rõ ràng đại lượng $\alpha = N - A$ (N là độ Clo của nước biển tiêu chuẩn, A là số đọc trên Biuret khi chuẩn độ nước biển tiêu chuẩn) sẽ đặc trưng cho độ chính xác của dung dịch Bạc Nitrat. Giá trị tuyệt đối của α càng nhỏ thì dung dịch Bạc Nitrat càng đạt yêu cầu. Khi sử dụng các bảng hải dương để tính toán độ Clo và độ muối nước biển theo kết quả chuẩn độ Bạc Nitrat, giá trị α chỉ được nằm trong giới hạn:

$$-0{,}150 \le \alpha \le 0{,}145$$

Nếu α nằm ngoài khoảng này thì dung dịch Bạc Nitrat có nồng độ chưa đạt yêu cầu, cần phải hiệu chỉnh lại nó. Có hai khả năng sau:

+ Trường hợp $\alpha > +0{,}145$ (A nhỏ so với N): Điều này có nghĩa là thể tích dung dịch Bạc Nitrat chi phí quá ít mà vẫn kết tủa hết được lượng halogen trong 15 ml nước biển tiêu chuẩn, nói cách khác, dung dịch quá đậm đặc. Vậy lượng nước cất cần thiết để thêm vào lượng dung dịch còn lại là:

$$X \text{ (mililit)} = (V_0 - V_T).\ \alpha/A \qquad (1.3)$$

+ Trường hợp $\alpha < -0{,}150$ (A lớn so với N): Điều này chứng tỏ dung dịch quá loãng. Vậy lượng tinh thể $AgNO_3$ cần thiết để thêm vào lượng dung dịch còn lại là:

$$Y \text{ (gam)} = (V_0 - V_T).\ \alpha.37{,}1/1000.A \qquad (1.4)$$

https://tieulun.hopto.org

Trong cả 2 công thức trên, V_0 là thể tích dung dịch điều chế lúc ban đầu, V_T - thể tích dung dịch đã dùng để tráng dụng cụ và chuẩn độ, (V_0-V_T) là thể tích còn lại của dung dịch cần được hiệu chỉnh.

Ví dụ:

Khi chuẩn độ nước biển tiêu chuẩn có độ Clo N = 19,38, lần thứ nhất ta tìm được số đọc trên Biuret là A_1 = 19,16, hiệu chỉnh Biuret ứng với số đọc này là +0,01; các giá trị tương tự của lần thứ 2 là A_2 = 19,17 và 0,00 (hiệu chỉnh Biuret theo số đọc có trong bảng kiểm định của nó). Số đọc trung bình đã hiệu chỉnh là:

$$A = (19,16 + 0,01 + 19,17 + 0,00):2 = 19,17.$$

Vậy α = N-A = 19,38 - 19,17 = +0,21.

Giá trị này vượt khoảng quy định và có dấu dương nên dung dịch Bạc Nitrat đã chuẩn bị là quá đậm đặc. Giả sử lúc đầu ta điều chế 5 lít dung dịch, sau hai lần thí nghiệm đã dùng hết 110 ml (để tráng Biuret, Pipet và chuẩn độ). Theo công thức (1.3), lượng nước cất cần thiết để thêm vào lượng dung dịch còn lại là:

$$X = (5000-110).0,21/19,17 = 53,57 \text{ ml}$$

Sau khi đã hiệu chỉnh lượng dung dịch còn lại, dung dịch cần được lắc đều và phải được kiểm tra lại độ chuẩn (các bước hoàn toàn như đã nêu).

Ngoài việc dùng các công thức trên, có thể sử dụng các bảng tính sẵn hoặc các toán đồ lập sẵn để tìm được nhanh chóng số gam $AgNO_3$ hoặc số mililit nước cất cần thiết để hiệu chỉnh nồng độ cho một lít dung dịch. Các bảng hoặc các toán đồ này có in trong các sách chuyên môn.

Chuẩn độ mẫu nước biển

Mẫu nước sau khi đặt trong phòng thí nghiệm từ 1 giờ trở lên để nhiệt độ của nó bằng với nhiệt độ phòng thì có thể đem chuẩn độ. Trước hết nạp dung dịch Bạc Nitrat đạt yêu cầu vào

https://tieulun.hopto.org

Biuret. Tiếp đó tráng Pipet bằng chính mẫu nước cần phân tích và lấy 15 ml mẫu cho vào cốc chuẩn độ sạch, bổ sung thêm 5 giọt dung dịch K_2CrO_4 vào lượng mẫu vừa lấy. Kiểm tra lại một lần nữa các yêu cầu của phép phân tích, nếu thỏa mãn thì bắt đầu chuẩn độ mẫu nước.

Công việc tiếp theo được tiến hành đúng như đã mô tả đối với việc kiểm tra nồng độ dung dịch Bạc Nitrat. Khi mầu da cam xuất hiện ổn định và không mất đi sau 20-25 giây tạm ngừng chuẩn độ và khuấy thì kết thúc thí nghiệm và ghi lại số đọc trên Biuret. Làm lại thí nghiệm lần thứ hai để lấy giá trị trung bình của 2 lần phân tích. Nếu có một nghi ngờ nào đó về sự đúng đắn của việc chuẩn độ (như màu sắc ở thời điểm kết thúc, có bọt khí trong Biuret, vạch số "0" chưa được xác lập...) cần phải chuẩn độ lại.

Một số điều chú ý

- Chất kết tủa trắng sữa AgCl cần được thu hồi để tinh chế lại, vì Bạc là kim loại quý hiếm.

- Khi phân tích tiếp mẫu khác, không nhất thiết phải tráng cốc chuẩn độ bằng nước cất vì các hạt kết tủa trắng sữa AgCl của lần chuẩn độ trước nếu có sót lại trong cốc cũng không ảnh hưởng tới độ chính xác của lần chuẩn độ sau. Nhưng nếu mẫu nước trước đã chuẩn độ không đúng (ví dụ đã kết thúc sớm hơn hoặc muộn hơn thời điểm tương đương) thì phải tráng cốc thật sạch bằng nước cất. Nói chung nếu không quá khan hiếm nước cất thì nên tráng sạch cốc chuẩn độ.

- Trong quá trình làm việc, nếu Pipet hoặc Biuret bị bẩn, như xuất hiện các vết nhờn hay các giọt lơ lửng bám vào thành bên trong thì phải rửa nó bằng hỗn hợp nước Crôm. Khi tạm thời kết thúc công việc hoặc sau một ngày làm việc, phải nạp nước cất vào đầy Pipet và nạp dung dịch $AgNO_3$ vào đầy Biuret, sau đó phủ chúng bằng áo vải đen dày.

https://tieulun.hopto.org

1.1.7. Tính toán kết quả

Như đã biết, khi kiểm tra nồng độ dung dịch $AgNO_3$ bằng nước biển tiêu chuẩn, ta tìm được số α đặc trưng cho sự sai khác chút ít giữa số đọc trên Biuret (A) và độ Clo của nước biển tiêu chuẩn (N). Dùng dung dịch $AgNO_3$ đã kiểm tra này để chuẩn độ mẫu nước, ta có được số đọc trên Biuret là a. Có thể chắc chắn rằng giá trị của a rất gần với độ Clo của mẫu nước, chỉ sai khác một lượng rất nhỏ k mà thôi. Dễ dàng suy ra rằng, nếu số đọc a = A thì sự sai khác k = α, và nếu a càng gần A thì k cũng càng gần α. Như vậy giá trị của k hoàn toàn phụ thuộc vào giá trị α và a.

Trong Hóa học biển thực hành, giá trị k được tính trước theo α và a và cho sẵn thành bảng (bảng 1.1) hoặc toán đồ.

Bảng 1.1. Giá trị số hiệu chỉnh k theo a và α *(trích từ bảng hải dương)*

α =-0,150	α =-0,145	α =-0,140	α =-0,135	α =-0,130	k =
a =	a =	a =	a =	a =	
23.14					-0.29
22.90	23.03	23.17			-0.28
22.65	22.78	22.92	23.06	23.20	-0.27
...	...	...	...	...	-0.26
19.38	19.52	19.67	19.82	19.97	-0.15
19.06	19.21	19.36	19.51	19.66	-0.14
18.74	18.89	19.04	19.19	19.35	-0.13
18.42	18.57	18.72	18.87	19.03	-0.12
18.08	18.23	18.39	18.54	18.70	-0.11
...	...	...	...	...	-0.10
13.38	13.57	13.76	13.95	14.14	
12.78	12.98	13.18	13.38	13.58	+0.01
...	...	...	...	...	+0.02

https://tieulun.hopto.org

Sau khi tìm được số hiệu chỉnh k, độ Clo của mẫu nước được xác định theo công thức sau:

$$Cl‰ = a + k \quad (1.5)$$

Dùng công thức (1.1), (1.2) có thể tính được độ muối và tỷ trọng của mẫu nước theo độ Clo. Với các bảng hải dương chuyên dùng hiện nay (ví dụ bảng 1.2) có thể xác định nhanh chóng độ muối, tỷ trọng, mật độ, thể tích riêng, thể tích riêng quy ước của nước biển theo độ Clo và nhiệt độ tại chỗ (in situ).

***Bảng 1.2.* Trị số độ muối (S), mật độ quy ước (δ_0) và tỷ trọng ($\rho_{17,5}$) của nước biển** *(trích từ bảng hải dương)*

Cl ‰	S ‰	δ_0	$\rho_{17,5}$	Cl ‰	S ‰	δ_0	$\rho_{17,5}$
18.00	32.52	26.13	24.84	18.50	33.42	26.86	25.53
.01	.54	.14	.85	.51	.44	.87	.54
.02	.56	.16	.86	.52	.46	.88	.55
...	...	...	...	...	...	...	...
18.10	32.70	26.27	24.97	18.60	33.60	27.00	25.66
.11	.72	.29	.99	.61	.62	.02	.68
.12	.74	.30	25.00	.62	.64	.03	.69
...	...	...	...	...	...	...	...
18.20	32.88	26.42	25.11	18.70	33.78	27.15	25.80
.21	.90	.43	.13	.71	.80	.16	.82
.22	.92	.45	.14	.72	.82	.18	.83
.23	.94	.46	.15	.73	.84	.19	.84
...	...	...	...	...	...	...	...
18.30	33.06	26.56	25.25	18.80	33.96	27.29	25.94
.31	.08	.58	.26	.81	.98	.31	.96
.32	.10	.59	.28	.82	34.00	.32	.97

https://tieulun.hopto.org

Ví dụ:

- Độ clo của nước biển tiêu chuẩn là

$$N = 19,380$$

- Số đọc trên Biuret khi chuẩn độ nước biển tiêu chuẩn lần thứ nhất là A_1=19,52, hiệu chỉnh số đọc ứng với 19,52 là 0,00; lần thứ hai là A_2=19,53, hiệu chỉnh số đọc này là -0,01. Số đọc trung bình (đã được hiệu chỉnh) sau 2 lần chuẩn độ nước biển tiêu chuẩn là

$$A=(19,52+0,00+19,53-0,01):2=19,52.$$

- Giá trị α= N-A = 19,38-19,52 =-0,14 chứng tỏ dung dịch Bạc Nitrat này đạt yêu cầu để chuẩn độ mẫu nước.

Số đọc trên Biuret khi chuẩn độ mẫu nước là 18,82.

Hiệu chỉnh số đọc của Biuret ứng với 18,82 là +0,03.

Số đọc thực là a = 18,82 + 0,03 = 18,85.

- Số k tìm được từ bảng 1.1 theo α và a là k=-0,12.
- Độ Clo của nước biển là Cl=a+k = 18,85-0,12=18,73‰.
- Tra bảng 1.2 ta có S=33,84‰, σ_0 = 27,19 và $\rho_{17,5}$ = 25,84.

Ở đây một lần nữa nhắc lại rằng công thức Knudsen và các bảng tính sẵn chỉ áp dụng được với nước đại dương và các biển hở. Những biển kín, vũng, vịnh...và các khu vực lưu thông kém với đại dương hoặc những vùng nước chịu ảnh hưởng mạnh của dòng lục địa thì phải sử dụng các công thức hoặc các bảng riêng.

1.1.8. Thứ tự công việc

Bước 1: Kiểm tra sự sạch sẽ của dụng cụ, trong trường hợp cần thiết phải rửa lại.

Bước 2: Nạp dung dịch $AgNO_3$ vào đầy Biuret sau khi đã tráng nó bằng chính dung dịch này. Tiếp đó kiểm tra độ chuẩn của dung dịch Bạc Nitrat theo nước biển tiêu chuẩn, nếu chưa đạt yêu cầu phải hiệu chỉnh lại (xem mục 1.1.6. chương này).

https://tieulun.hopto.org

Bước 3: Nạp dung dịch $AgNO_3$ đạt yêu cầu vào đầy Biuret.

Bước 4: Sau khi tráng Pipet bằng chính nước mẫu phân tích, lấy 15 ml nước mẫu cho vào cốc chuẩn độ sạch, cho tiếp 5 giọt dung dịch K_2CrO_4 10% vào lượng mẫu vừa lấy.

Bước 5: Chuẩn độ mẫu nước bằng dung dịch Bạc Nitrat đã được hiệu chỉnh, cho tới khi màu da cam ổn định. Khi có sự nghi ngờ về độ chính xác phải chuẩn độ lại. Ghi kết quả chuẩn độ vào sổ.

Bước 6: Thu hồi kết tủa muối Bạc vào bình chứa.

Bước 7: Làm lại từ bước 3 đến bước 6 cho mẫu khác.

Bước 8: Việc tính toán kết quả được tiến hành sau khi chuẩn độ hết số mẫu, hoặc sau một ngày làm việc. Các kết quả tính toán cần có người thứ hai kiểm tra lại.

1.2. XÁC ĐỊNH ĐỘ CLO CỦA VÙNG NƯỚC NHẠT VEN BỜ

1.2.1. Giới thiệu chung

Nước ở các khu vực biển ven bờ, nhất là các vùng cửa sông, các đầm phá, vũng vịnh kín... thường có độ muối rất thấp. Tuy vậy, các nguyên tố thuộc nhóm halogen vẫn thường có mặt trong nước với hàm lượng cao hơn các hợp phần khác. Khi nghiên cứu nhiều quá trình khác nhau ở các đối tượng nước này, ion Clo vẫn được chú ý một cách thích đáng. Trong thực tế, người ta thường sử dụng các "hệ số Clo", ví dụ hệ số Kiềm-Clo (Alk/Cl) hay hệ số Sunfat-Clo (SO_4/Cl)... để đặc trưng cho từng khu vực nước hoặc tính toán các đặc trưng động lực địa phương và tỷ lệ xáo trộn giữa các loại nước trong quá trình tương tác biển-lục địa.

Như đã chỉ ra ở mục 1.1.2 chương này, các khu vực chịu ảnh hưởng trực tiếp của lục địa như kể trên có tỷ lệ giữa các hợp phần chính hòa tan trong nước không giống như ở đại dương và các biển hở, mà chúng thường xuyên bị thay đổi mạnh

https://tieulun.hopto.org

dưới tác động trực tiếp hoặc gián tiếp của thủy triều, các dòng lục địa cũng như hàng loạt các quá trình khí tượng, thủy văn địa phương và con người. Hiển nhiên, việc xác định độ Clo theo phương pháp Knudsen cùng việc sử dụng các bảng hải dương đối với các vùng nước này không thích hợp.

1.2.2. Phương pháp xác định

Theo chỉ tiêu phân loại của Hải dương học, nước có độ muối nhỏ hơn 1‰ là nước nhạt, từ 1 đến 24,69‰ là nước lợ và lớn hơn 24,69‰ là nước mặn. Chỉ có hai trường hợp sau mới sử dụng được phương pháp Knudsen và các bảng Hải dương để xác định độ Clo và độ muối nước biển. Để xác định độ Clo của nước nhạt (trường hợp thứ nhất), về nguyên tắc người ta vẫn sử dụng phương pháp chuẩn độ mẫu nước bằng dung dịch $AgNO_3$ có nồng độ biết trước, cho đến khi các halogen trong mẫu bị kết tủa hết. Chỉ khác với phương pháp Knudsen ở chỗ, do hàm lượng Clo trong nước loại này rất nhỏ nên dung dịch $AgNO_3$ cũng phải có nồng độ nhỏ tương ứng và độ Clo của loại nước này được biểu diễn bằng miligam ion Clo trong một lít nước ($mgCl^-/l$), chứ không phải g/kg (‰) như trong trường hợp nước biển. Ở đây cũng cần nhấn mạnh rằng, với phương pháp chuẩn độ mẫu nước bằng dung dịch Bạc Nitrat ta cũng chỉ xác định được tổng số các halogen có trong mẫu. Bởi vậy, thứ nguyên $mgCl^-/l$ bao gồm cả các ion halogen đã được quy đổi tương đương sang Clo. Các phản ứng mô tả nguyên tắc này hoàn toàn tương tự trường hợp nước biển (xem mục 1.1.2).

1.2.3. Thiết bị và dụng cụ

- Biuret có dung tích 50 ml, độ chia bình thường (1 độ chia nguyên có thể tích 1ml và được chia thành 10 phần). Biuret phải có kiểm định kèm theo.

- Pipet các loại 100 ml, 50 ml, 25 ml, 5 ml, 1 ml.

https://tieulun.hopto.org

- Các loại bình định mức hình trụ, hình nón, bình chuẩn độ, bình đựng dung dịch Bạc Nitrat và các dụng cụ thông thường khác.

1.2.4. Hóa chất

Dung dịch Bạc Nitrat

Vì hàm lượng halogen trong nước nhạt rất thấp (chỉ nằm trong giới hạn từ một vài đến dưới 1000 mgCl⁻/l - chưa đến 1‰) nên cần phải có hai loại dung dịch Bạc Nitrat cùng hai loại dung dịch chuẩn để kiểm tra chúng.

Dung dịch Bạc Nitrat loại 1: mỗi mililít dung dịch tương ứng với 2,5 mg Cl^-, nghĩa là lượng Bạc có trong 1 ml dung dịch loại này vừa đủ để kết tủa hết 2,5 mgCl^-.

Dung dịch Bạc Nitrat loại 2: mỗi mililit dung dịch tương ứng 1 mg Cl^- (lượng Bạc có trong 1 ml dung dịch loại này vừa đủ để kết tủa hết 1mg Cl).

Để chuẩn bị dung dịch loại 1, người ta lấy 12,0 gam Bạc Nitrat tinh khiết và pha thành 1 lít dung dịch; với dung dịch loại 2, lấy 4,8 gam Bạc Nitrat để pha thành 1 lít (hoặc lấy 400 ml dung dịch loại 1 để pha thành 1 lít loại 2). Cần chú ý rằng nước cất để pha dung dịch phải không có Clo, dung dịch pha xong phải trong suốt. Cách xử lý dung dịch chưa đạt yêu cầu và bảo quản dung dịch giống như đã nêu ở mục 1.1.

Các dung dịch chuẩn

Để kiểm tra nồng độ các dung dịch Bạc Nitrat, người ta đã sử dụng hai loại dung dịch chuẩn tương ứng sau:

Dung dịch chuẩn NaCl loại 1: Trong 1 ml dung dịch có 2,5 mgCl^-

Dung dịch chuẩn NaCl loại 2: Trong 1 ml dung dịch có 1 mgCl^-

Để chuẩn bị các dung dịch chuẩn, cần phải có muối NaCl tinh khiết (cách làm sạch muối NaCl ở đây không trình bày).

https://tieulun.hopto.org

Với dung dịch chuẩn loại 1, cân thật chính xác 4,1210 g tinh thể NaCl rồi pha với nước cất thành 1 lít; với dung dịch loại 2, lấy 1,6484 g tinh thể NaCl để pha thành 1 lít.

Thuốc chỉ thị mầu

Thuốc chỉ thị màu K_2CrO_4 10% được chuẩn bị như ở mục 1.1.4.

1.2.5. Lấy và bảo quản mẫu nước

Lấy và bảo quản mẫu nước ở các vùng nước nhạt cũng tương tự như lấy mẫu nước biển, nhưng cần chú ý là phải sử dụng 50 ml (hoặc 100 ml) để phân tích (chứ không phải 15 ml) nên cần phải lấy nhiều hơn. Trước khi phân tích, mẫu nước cũng phải đặt trong phòng một thời gian cần thiết để nó có cùng nhiệt độ của phòng.

1.2.6. Quá trình xác định

Thí nghiệm định tính

Trước hết phải làm phép thử định tính để xem cần phải sử dụng dung dịch Bạc Nitrat loại nào. Muốn vậy, lấy 5 ml mẫu nước cần phân tích cho vào bình tam giác, cho tiếp 2 giọt chỉ thị màu và sau đó chuẩn độ mẫu bằng dung dịch Bạc Nitrat loại 1. Đến thời điểm tương đương (là thời điểm màu da cam ổn định sau 20-25 giây - xem mục 1.1), nếu thể tích dung dịch Bạc Nitrat đã dùng (kí hiệu là V) lớn hơn 2 ml, điều đó có nghĩa là hàm lượng các halogen trong mẫu (ký hiệu Cl) lớn hơn 1000 mgCl/l - ta có thể áp dụng phương pháp Knudsen như đối với nước biển. Nếu $1ml < V \leq 2ml$, nghĩa là 500 mgCl/l $< Cl \leq 1000$ mgCl/l ta cần dùng dung dịch Bạc Nitrat loại 1 để phân tích mẫu nước, nếu $V \leq 1$ ml ta cần dùng dung dịch Bạc Nitrat loại 2.

Kiểm tra nồng độ dung dịch Bạc Nitrat

Vì dung dịch Bạc Nitrat rất hay biến đổi dưới tác dụng của ánh sáng và nhiệt độ nên kiểm tra nồng độ của nó là việc làm

https://tieulun.hopto.org

rất cần thiết và thường xuyên. Dung dịch Bạc Nitrat loại nào thì dùng chuẩn loại đó để kiểm tra.

Lấy 25 ml (hoặc 20 ml) dung dịch chuẩn cho vào bình tam giác rồi bổ sung nước cất đến 100 ml (có thể dùng bình chia độ thay cho bình tam giác). Sau đó cho thêm 1 ml chỉ thị màu và chuẩn độ hỗn hợp bằng dung dịch Bạc Nitrat tương ứng với chuẩn đã lấy. Chú ý là tất cả các Biuret, Pipet trước khi sử dụng phải thật sạch và phải tráng nó bằng chính dung dịch cần lấy. Trong khi chuẩn độ phải khuấy liên tục. Việc chuẩn độ sẽ kết thúc tại thời điểm tương đương. Ghi lại số đọc trên Biuret và làm lại thí nghiệm để lấy số đọc lần thứ hai. Giá trị số đọc trung bình của hai lần chuẩn độ sẽ được sử dụng để tính toán kết quả.

Nồng độ thật của dung dịch Bạc Nitrat tính tương đương theo lượng Clo, ký hiệu là T_{AgNO3} ($mgCl^-/ml$), được xác định theo công thức sau:

$$T_{AgNO3}\ (mgCl^-/ml) = (V + \Delta v).[Cl^-]/(n + \Delta n) \quad (1.6)$$

Trong đó $[Cl^-]$ là hàm lượng ion Cl^- có trong 1 ml dung dịch chuẩn, V - thể tích Pipet để lấy dung dịch chuẩn (25ml hoặc 20ml) và Δv - hiệu chỉnh của Pipet, n - số đọc trung bình trên Biuret và Δn - hiệu chỉnh của Biuret ứng với số đọc này.

Ví dụ: Để kiểm tra nồng độ dung dịch Bạc Nitrat loại 1, ta lấy 25ml dung dịch chuẩn loại 1 (1ml có 2,5 $mgCl^-$), hiệu chỉnh của Pipet này là -0,05. Lần chuẩn độ thứ nhất có số đọc trên Biuret là 25,28, lần thứ 2 - 25,32. Số đọc trung bình sau 2 lần chuẩn độ là 25,30 và hiệu chỉnh Biuret ứng với số đọc này là +0,05. Vậy nồng độ thực của dung dịch Bạc Nitrat loại 1 theo công thức 1.6 là:

$$T = (25-0,05)\ 2,5/(25,30+ 0,05) = 2,461\ (mgCl^-/ml)$$

https://tieulun.hopto.org

Xác định độ Clo của mẫu nước

Căn cứ vào phép thử định tính, ta đã lựa chọn được dung dịch Bạc Nitrat thích hợp và tiến hành kiểm tra nồng độ thực của nó. Nếu phép thử cho biết phải dùng Bạc Nitrat loại 1 thì để phân tích mẫu ta phải lấy 50 ml nước mẫu (trường hợp phải dùng Bạc Nitrat loại 2 thì phải lấy 100 ml nước mẫu) rồi cho vào bình tam giác. Cho thêm 1 ml chỉ thị màu vào và sau đó chuẩn độ mẫu bằng dung dịch Bạc Nitrat đã chọn trong khi không ngừng khuấy mạnh. Việc chuẩn độ được kết thúc tại thời điểm tương đương. Đọc kết quả và khi vào sổ.

1.2.7. Tính toán kết quả

Độ Clo ($mgCl^-/l$) của mẫu nước được tính theo công thức sau:

$$Cl\ (mgCl^-/l) = (n + \Delta n).T.1000/(V + \Delta v) \quad (1.7)$$

Trong đó:

n- là số đọc trên Biuret và Δn là số hiệu chỉnh của nó.

V- thể tích Pipet để lấy mẫu nước phân tích (50 ml hoặc 100 ml).

Δv- là số hiệu chỉnh của nó.

T - nồng độ thực của dung dịch Bạc Nitrat đã được sử dụng.

Ví dụ: Phép thử định tính cho biết phải dùng dung dịch Bạc Nitrat loại 1 có nồng độ thật (đã được kiểm tra) là 2,461. Do đó phải dùng Pipet có dung tích 50ml để lấy 50 ml mẫu nước, số hiệu chỉnh của Pipet là -0,03. Số đọc trên Biuret sau khi chuẩn độ là 10,58 và hiệu chỉnh Biuret ứng với số đọc này là +0,04. Vậy độ Clo của mẫu theo công thức 1.7 là:

$$Cl\ (mgCl^-/l) = (10{,}58+0{,}04).\ 2{,}461.1000/(50-0{,}03)= 523{,}03$$

Ở đây không thể dùng các bảng hải dương để tìm giá trị độ muối và tỷ trọng của nước, vì các bảng đó chỉ sử dụng đối với

https://tieulun.hopto.org

nước đại dương và biển hở. Muốn tìm độ muối, phải tự tìm mối quan hệ của nó với độ Clo. Điều này rất khó nên thường người ta chỉ xác định độ Clo là đủ.

1.2.8. Thứ tự công việc

Bước 1: Kiểm tra sự sạch sẽ của dụng cụ, nếu cần phải rửa lại.

Bước 2: Kiểm tra độ chuẩn của cả hai loại dung dịch Bạc Nitrat như đã mô tả ở trên. Trước khi kiểm tra dung dịch loại nào phải tráng Biuret bằng chính dung dịch loại ấy.

Bước 3: Làm phép thử định tính để lựa chọn dung dịch Bạc Nitrat thích hợp. Để cho tiện lợi, phép thử định tính nên được thực hiện cùng một lúc cho cả loạt mẫu hoặc một phần của loạt mẫu. Sau đó phân loại và để riêng chúng ra, mỗi loại sử dụng một dung dịch Bạc Nitrat thích hợp.

Bước 4: Tuỳ theo kết quả phép thử định tính mà lấy 50 ml mẫu nước (với trường hợp chọn dung dịch Bạc Nitrat loại 1) hoặc 100 ml mẫu nước (với trường hợp chọn dung dịch loại 2) để phân tích.

Bước 5: Ghi kết quả phân tích vào sổ chuyên môn. Sau đó tiếp tục phân tích mẫu khác.

Bước 6: Việc tính toán kết quả thường được tiến hành sau khi chuẩn độ hết số mẫu, hoặc sau một ngày làm việc. Kết quả tính toán phải có người thứ hai kiểm tra lại.

https://tieulun.hopto.org

Chương 2

XÁC ĐỊNH CÁC KHÍ HÒA TAN TRONG NƯỚC BIỂN

2.1. XÁC ĐỊNH KHÍ ÔXY HÒA TAN BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ IÔT (PHƯƠNG PHÁP VINCLER)

2.1.1. Giới thiệu chung

Cùng với trị số pH, khí Ôxy hòa tan là yếu tố thủy hóa quan trọng xác định cường độ của hàng loạt quá trình sinh-hóa xảy ra trong môi trường nước biển. Với khả năng hoạt động hóa học mạnh, Ôxy hòa tan trong biển là một hợp phần rất linh động, sự phân bố theo không gian và biến đổi theo thời gian của nó chịu tác động của hàng loạt hiện tượng và quá trình, trong đó đáng kể nhất là các quá trình tương tác biển-khí quyển, hoạt động của thủy sinh vật, ô nhiễm môi trường... Chính vì vậy, Ôxy hòa tan trong nước biển được xem là một trong những yếu tố chỉ thị cho khối nước, cho nhiều quá trình hóa-lý xảy ra trong đó đồng thời còn được sử dụng như một chỉ tiêu cơ bản để đánh giá mức độ ô nhiễm môi trường, nhất là ô nhiễm chất hữu cơ. Xác định hàm lượng Ôxy hòa tan là công việc không thể thiếu được của các nghiên cứu Hóa học biển.

Để biểu thị định lượng khí Ôxy hòa tan trong nước biển, người ta thường dùng hai dạng nồng độ: nồng độ tuyệt đối và nồng độ tương đối. Nồng độ tuyệt đối là số thể tích hoặc trọng lượng (mililit, miligam, micro nguyên tử gam...) khí Ôxy hòa tan trong 1 lít nước biển (mlO_2/l, mgO_2/l, µAT-O/l...). Nồng độ tương đối là tỷ số phần trăm của nồng độ tuyệt đối và nồng độ bão hòa xét ở điều kiện tại vị trí và thời điểm lấy mẫu, còn gọi

https://tieulun.hopto.org

là điều kiện tại chỗ (in situ). Trong bảng 2.1 có đưa ra một số giá trị nồng độ bão hòa của khí Ôxy hòa tan trong nước biển tại các điều kiện nhiệt độ và độ muối khác nhau.

***Bảng 2.1.* Nồng độ bão hòa (mlO$_2$/l) khí Ôxy hòa tan trong nước biển** *(trích từ bảng hải dương)*

Nhiệt độ (°C)	Độ muối (‰)					
	0	5	10	20	30	35
0	10.29	9.97	9.65	9.00	8.36	8.04
5	9.03	8.75	8.49	7.94	7.40	7.13
10	8.02	7.79	7.56	7.09	6.63	6.41
15	7.22	7.02	6.82	6.43	6.03	5.83
20	6.57	6.40	6.22	5.88	5.52	5.35
30	5.57	5.42	5.27	4.95	4.65	4.50

Ngày nay Hải dương học đã có các máy hoặc thiết bị đo trực tiếp hàm lượng Ôxy hòa tan trong nước biển. Một số thiết bị hiện đại có thể đo liên tục hàm lượng Ôxy hòa tan từ mặt biển đến độ sâu hàng nghìn mét và ghi kết quả đo vào băng từ. Cũng tương tự các thiết bị đo độ muối, các thiết bị đo Ôxy hòa tan trong nước biển thường đắt tiền và mặc dù rất tiện lợi trong khảo sát thực địa nhưng nhìn chung kết quả nhận được thường không đạt độ chính xác mong muốn của Hải dương học mà chỉ có ý nghĩa kiểm tra chất lượng môi trường (trừ một số thiết bị hiện đại). Bởi vậy, phương pháp hóa học tuy "cồng kềnh phức tạp" do phải chuẩn bị trước các hóa chất và dụng cụ thu mẫu và phân tích mẫu song lại ít tốn kém và có độ chính xác cao, vẫn là phương pháp hữu hiệu nhất hiện đang được sử dụng rộng rãi trong Hải dương học Việt Nam và thế giới để xác định Ôxy hòa tan trong nước biển. Đó là phương pháp chuẩn độ Iot (Iotdometre) do Vincler đề xuất, còn gọi là phương pháp Vincler, có độ chính xác ±0,02 mlO$_2$/l thoả mãn yêu cầu của Hải dương học.

https://tieulun.hopto.org

Phương pháp này còn được sử dụng rất hiệu quả trong việc xác định các chỉ tiêu môi trường như BOD, COD... (xem mục 4.7 chương 4), hoặc xác định năng suất sinh học sơ cấp thông qua hiệu ứng biến đổi hàm lượng Ôxy trong cặp bình đen-trắng.

2.1.2. Phương pháp Vincler

Nếu đưa vào mẫu nước biển có Ôxy hòa tan một lượng nào đó dung dịch muối Mangan2 (như $MnCl_2$ hoặc $MnSO_4$) và sau đó là dung dịch Natri kiềm (NaOH), hoặc Kali kiềm (KOH), thì lập tức chúng sẽ phản ứng với nhau ngay trong lòng mẫu nước để tạo ra kết tủa Mangan2 hydroxuyt màu trắng $Mn(OH)_2$.

Ví dụ:

$$MnCl_2 + 2NaOH = Mn(OH)_2 + 2NaCl \qquad (2.I)$$

Mangan2 hydroxuyt là một chất khử mạnh sẽ phản ứng ngay với Ôxy tự do hòa tan trong mẫu nước và cố định chúng lại ở kết tủa màu nâu, đó là axit Manganic:

$$2Mn^{+2}(OH)_2 + O_2 = 2Mn^{+4}O(OH)_2\downarrow \textit{(màu nâu)} \qquad (2.II)$$

Ở phản ứng này Mangan2 đã chuyển thành Mangan4, còn Ôxy phân tử chuyển thành anion theo cơ chế thu gọn sau:

$$2Mn^{+2} + O_2^0 = 2Mn^{+4} + 2O^{-2}$$

Dễ dàng thấy rằng lượng Mangan4 được tạo ra tỷ lệ với lượng Ôxy tự do hòa tan trong mẫu nước. Do vậy chỉ cần xác định chính xác lượng Mangan4 là sẽ xác định được lượng Ôxy trong mẫu. Các phản ứng 2.I và 2.II được gọi là phản ứng cố định Ôxy. Việc cố định Ôxy phải thực hiện ngay sau khi lấy mẫu. Mẫu nước đã cố định Ôxy được đem về phòng thí nghiệm để phân tích.

Lượng Mangan4 nói trên được xác định bằng phương pháp Vincler. Trước hết cần phá vỡ kết tủa màu nâu (trong đó toàn bộ lượng Ôxy tự do của mẫu đã được cố định) bằng axit Clohydric (hoặc axit Sunfuric), có sự tham gia của Kali Iotua (KI có thể đưa vào mẫu cùng lúc với kiềm khi thực hiện phản

https://tieulun.hopto.org

ứng 2.I, vì sự có mặt của nó không ảnh hưởng tới các phản ứng 2.I và 2.II). Kết quả của quá trình phá vỡ kết tủa này là tạo ra Iôt tự do trong mẫu:

$$Mn^{+4}O(OH)_2 + 2KI^{-1} + 4HCl = Mn^{+2}Cl_2 + 2KCl + 3H_2O + I_2^0 \quad (2.III)$$

Rõ ràng lượng Iôt tự do được tạo ra ở phản ứng này tỷ lệ với lượng Mangan4, cũng có nghĩa là tỷ lệ với lượng Ôxy có trong mẫu nước. Vậy ta chỉ cần xác định chính xác lượng Iôt tự do kể trên. Dùng dung dịch Natri Thyosunfit ($Na_2S_2O_3$) có nồng độ biết trước để chuẩn độ hỗn hợp ở phản ứng 2.III, khi đó chỉ có Iôt tự do phản ứng với Thyosunfit:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2\,NaI + Na_2S_4O_6 \quad (2.IV)$$

Nếu biết thể tích dung dịch $Na_2S_2O_3$ đã chi dùng để phản ứng hết với lượng Iôt tự do kể trên, thì sẽ tính được hàm lượng Ôxy hòa tan trong mẫu nước. Để xác định thời điểm ngừng chuẩn độ (còn gọi là thời điểm tương đương), là thời điểm mà trong hỗn hợp đang chuẩn độ không còn Iôt tự do nữa, người ta dùng dung dịch tinh bột làm chỉ thị. Khi chuẩn độ gần đến thời điểm tương đương (điều này phụ thuộc kinh nghiệm của người phân tích), cho vào hỗn hợp một ít dung dịch tinh bột, màu xanh Iôt lập tức hiện lên. Hỗn hợp nhuộm màu này được tiếp tục chuẩn độ một cách thận trọng cho đến khi mất màu hoàn toàn.

Có hai điều chú ý sau đây:

Thứ nhất: Mẫu nước biển để xác định Ôxy hòa tan bằng phương pháp Vincler không được có mặt các chất ôxy hóa, ví dụ muối của axit Nitric, muối của sắt 3... Các chất này khi có trong mẫu sẽ có vai trò tương tự $MnO(OH)_2$ ở phản ứng 2.III, nghĩa là chúng ôxy hóa anion Iot của KI và giải phóng Iôt. Do vậy, lượng Iôt tự do trong mẫu sẽ tăng lên vì không chỉ có một quá trình tạo ra nó, và đương nhiên sẽ tiêu hao thêm một lượng nào đó Thyosunfit như đã thấy ở phản ứng 2.IV. Trên thực tế, những chất ôxy hóa nêu trên thường có nồng độ nhỏ không đáng kể

https://tieulun.hopto.org

trong nước đại dương và biển thoáng, chúng chỉ có ý nghĩa ở vùng nước gần bờ hoặc các vùng nước chịu ảnh hưởng của nguồn thải công nghiệp và sinh hoạt. Mẫu nước lấy ở những khu vực này cần phải tính đến sự có mặt của các chất ôxy hóa.

Thứ hai: Mẫu nước biển để xác định Ôxy hòa tan bằng phương pháp Vincler cũng không được có mặt các chất khử, bởi vì chúng sẽ "chiếm lấy" một lượng nào đó Iôt tự do, giống như Thyosunfit ở phản ứng 2.IV. Do đó, lượng Thyosunfit chỉ dùng thực tế sẽ ít hơn. Một trong những chất khử có thể xuất hiện trong nước biển là khí Sunfuhydro (H_2S). Nếu mẫu nước có H_2S, ta cần phải loại bỏ ảnh hưởng của nó trước khi xác định Ôxy hòa tan (phương pháp loại bỏ ảnh hưởng của khí H_2S sẽ được trình bày ở mục 2.2 chương này). Tuy nhiên, khí Sunfuhydro thường chỉ xuất hiện ở những khu vực nước bị ô nhiễm, ở đáy các vực sâu, các vũng vịnh kém lưu thông và kém thoáng khí.

2.1.3. Thiết bị và dụng cụ

- Biuret có dung tích 25 ml, tốt nhất là dùng loại tự động xác lập vạch số "0". Biuret phải có kiểm định kèm theo.

- Pipet dung tích 15 ml, tốt nhất là dùng loại tự động và cũng phải có bảng kiểm định; Pipet dung tích 1ml (có ít nhất hai chiếc); Pipet dung tích 5ml có gắn quả bóp để lấy axit (1 chiếc). Các Pipet phải sạch và chỉ chuyên sử dụng cho một loại hóa chất.

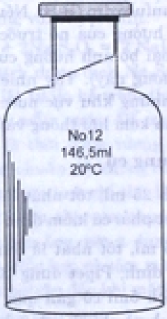
- Bình hình nón để chuẩn độ mẫu nước, thể tích từ 250-500 ml.

- Chai thủy tinh màu để lấy mẫu nước và cố định ôxy hòa tan, dung tích khoảng 150 ml, có nút thủy tinh mài nhẵn và phần dưới của nút phải mài vát (hình 2.1) - gọi là lọ ôxy. Cần đặc biệt chú ý là lọ ôxy chỉ được sử dụng cho mục đích lấy mẫu và cố định Ôxy hòa tan mà không được sử dụng vào mục đích khác. Thể tích của lọ tính đến phần vát của nút phải được xác định một cách chính xác và có hiệu chỉnh kèm theo. Những số

https://tieulun.hopto.org

liệu về thể tích cùng số hiệu chỉnh và nhãn hiệu của lọ ôxy cần được ghi lên thành bên ngoài. Để tránh nhầm lẫn các nút, nhãn hiệu lọ cũng phải được ghi lên nút của nó. Các lọ ôxy cần được bảo vệ trong hộp gỗ, có đệm, có nắp nhằm tránh bật nút khi vận chuyển.

- Ngoài các dụng cụ nêu trên cần phải có các loại bình định mức hình cầu, hình trụ, các chai lọ để chứa hóa chất và bảo quản dung dịch, các dụng cụ và thiết bị thông thường khác.



Hình 2.1. Lọ ôxy

2.1.4. Hóa chất

Các hóa chất sử dụng để phân tích Ôxy hòa tan phải thật tinh khiết, không được có lẫn các tạp chất, nhất là các chất ôxy hóa hoặc chất khử. Sự có mặt của chúng sẽ dẫn đến sai số như đã nêu trong các chú ý ở mục 2.1.2. Mọi hóa chất trước khi sử dụng phải được kiểm tra độ sạch, trong trường hợp cần thiết phải tinh chế lại (phương pháp kiểm tra và tẩy sạch hóa chất ở đây không trình bày).

https://tieulun.hopto.org

Dung dịch Mangan Clorua (hoặc Mangan Sunfat)

Dùng cân kỹ thuật lấy 250 gam tinh thể $MnCl_2.4H_2O$ (hoặc $MnSO_4.4H_2O$) hòa với 200-300 ml nước cất. Nếu dung dịch đục thì phải lọc nó. Thể tích sau khi lọc được bổ sung nước cất đến 500 ml.

Hỗn hợp dung dịch Kiềm-Kali Iôtua

Dung dịch Kali Iôtua (KI) dùng để thực hiện phản ứng 2.III giải phóng Iôt. Do sự có mặt của KI trong kiềm không ảnh hưởng đến các phản ứng cố định Ôxy 2.I và 2.II nên để cho tiện lợi, người ta chuẩn bị sẵn hỗn hợp Kiềm-Kali Iôtua. Để chuẩn bị hỗn hợp này, cần chuẩn bị riêng hai dung dịch kiềm và Kali Iôtua, sau đó hòa trộn chúng lại.

Lấy 75 gam KI (có thể thay bằng 68 gam NaI) hòa với 50 ml nước cất, ta có dung dịch Kali Iôtua (hoặc dung dịch Natri Iôtua), gọi là dung dịch a. Lấy 250 gam NaOH (hoặc 350 gam KOH) hòa với 150-200 ml nước cất ta có dung dịch kiềm Natri (hoặc kiềm Kali), gọi là dung dịch b. Trộn hai dung dịch a và b, sau đó tăng thể tích hỗn hợp tới 500 ml bằng nước cất. Nếu hỗn hợp bị đục thì để bất động nó vài ngày, sau đó gạn lấy phần trong. Hỗn hợp được bảo quản trong bình xẫm màu.

Các bình đựng dung dịch muối Mangan2 và hỗn hợp Kiềm-Kali Iôtua phải có nút cao su kín, qua nút đó cắm được Pipet. Vạch dấu 1 ml của Pipet phải luôn ngập trong dung dịch, để không cần hút mà vẫn lấy đủ 1 ml.

Dung dịch axit Clohydric 2:1 (hoặc axit Sunfuric 1:4)

Dung dịch HCl 2:1 được chuẩn bị bằng cách thêm hai thể tích axit nguyên chất (trọng lượng riêng 1,19) vào một thể tích nước cất. Dung dịch H_2SO_4 1:4 được chuẩn bị bằng cách thêm 1 thể tích axit nguyên chất (trọng lượng riêng 1,84) vào 4 thể tích nước cất.

Khi pha axit vào nước, phản ứng phát nhiệt rất mạnh nên phải làm thật từ từ, cẩn thận và chỉ được dùng đũa thủy tinh

https://tieulun.hopto.org

để khuấy trộn. Cần đặc biệt chú ý là chỉ được thêm axit vào nước mà không được làm ngược lại. Trường hợp làm ngược lại sẽ rất nguy hiểm, có thể gây nổ bình hoặc bỏng vì hạt nước bị sôi đột ngột và bắn tung lên cùng với axit.

Dung dịch chuẩn 0,02N Natri Thyosunfit

Lấy 5 gam tinh thể $Na_2S_2O_3.5H_2O$ hòa thành một lít dung dịch. Có thể chuẩn bị sẵn 3-5 lít tuỳ theo số lượng mẫu cần phân tích.

Nồng độ dung dịch Thyosunfit thường không ổn định do sự có mặt của axit Cacbonic và các vi khuẩn phân hủy, nhất là trong điều kiện thời tiết nóng nực. Khi chuẩn bị dung dịch này, tất cả chai lọ để chứa và bảo quản dung dịch phải vô trùng. Chai lọ sau khi được rửa bằng nước Crôm và tráng bằng nước cất phải được sấy khô và nút kín bằng nút độn bông. Nước cất để pha dung dịch phải vô trùng và loại hết Cacbonic tự do trong nó bằng cách đun sôi từ 1-1,5 giờ, sau đó để nguội ngay trong bình. Bình nước cất được đậy kín bằng nút cao su có cắm một ống thủy tinh rộng trong đó có bông và vôi tôi xút. Có thể dùng nước cất mới điều chế để pha dung dịch. Bình để bảo quản dung dịch phải xẫm màu hoặc được bọc bằng giấy đen, nút bình có cắm thêm ống thủy tinh chứa vôi tôi xút. Để tránh sự phá hoại của vi khuẩn cần thêm 3ml Clorofooc ($CHCl_3$) cho mỗi một lít dung dịch.

Dung dịch tinh bột 0,5%

Lấy 0,5 gam tinh bột hòa với một lượng không lớn nước cất trong ống nghiệm và lắc liên tục. Sau đó bổ sung nước cất sôi cho đến 100 ml và tiếp tục đun sôi trong 1-3 phút, cho đến khi dung dịch có màu sáng hơn.

Dung dịch tinh bột rất chóng hỏng do vi khuẩn phân hủy nên sau khi để nguội phải thêm vào nó vài giọt axit Xalic hoặc vài giọt Clorofooc. Để kiểm tra chất lượng dung dịch tinh bột, người ta cho nó tác dụng với các dung dịch có Iốt. Nếu màu

https://tieulun.hopto.org

xanh lam hiện lên chứng tỏ dung dịch sạch, nếu có màu tím hoặc nâu chứng tỏ chất lượng tinh bột kém. Trường hợp này phải sử dụng loại tinh bột tốt hơn.

Các dung dịch chuẩn để kiểm tra nồng độ dung dịch Thyosunfit

Mặc dù đã dùng mọi khả năng để bảo vệ độ chuẩn của dung dịch Thyosunfit, song nó vẫn có thể bị biến đổi ít nhiều do những nguyên nhân khác nhau. Để kiểm tra độ chuẩn và xác định số hiệu chỉnh độ chuẩn cho dung dịch Thyosunfit, có thể dùng một trong ba dung dịch chuẩn sau:

a) Dung dịch 0,02N Kali Bicrômmat $K_2Cr_2O_7$

b) Dung dịch 0,02N Kali Biodat $KH(IO_3)_2$

c) Dung dịch 0,02N Kaliiôtua ôxit KIO_3 (còn gọi là Kali Iodat).

Lượng cân cần lấy để hòa với nước cất thành 1 lít các dung dịch này là: 0,9808 gam tinh thể $K_2Cr_2O_7$ cho dung dịch a, 0,6500 gam tinh thể $KH(IO_3)_2$ cho dung dịch b và 0,1734 gam tinh thể KIO_3 cho dung dịch c.

Bình chứa các dung dịch chuẩn phải có nút thủy tinh mài nhẵn. Các hóa chất để điều chế các dung dịch chuẩn phải tinh khiết và khô, trường hợp cần thiết phải tẩy sạch và kết tinh lại. Trước khi pha chế thành dung dịch, tinh thể phải được sấy lại ở 180-200°C.

Dung dịch Kali Iôtua 10%

Lấy 10 gam KI sạch pha với 90 ml nước cất. Dung dịch này dùng để kiểm tra độ chuẩn của Thyosunfit (xem mục 2.1.6: Quá trình xác định). Bởi vậy hóa chất KI phải thật tinh khiết, không được lẫn tạp chất.

2.1.5. Lấy mẫu nước và cố định Ôxy hòa tan

Lấy mẫu nước và cố định Ôxy hòa tan cần phải làm ngay sau khi lấy mẫu xác định pH. Lọ ôxy cần phải được rửa thật

sạch và trước khi lấy mẫu phải được tráng 2-3 lần bằng chính nước mẫu cần lấy. Nước mẫu được lấy từ máy lấy nước (Batômet) vào lọ qua một vòi cao su, đầu của vòi có gắn một ống thủy tinh nhỏ để cắm thẳng xuống tận đáy, tia nước chảy vào lọ không được quá mạnh để tránh tạo ra các bọt khí trong đó. Khi nước đã đầy tràn, nhấc ống thủy tinh thật cẩn thận ra khỏi lọ trong khi tia nước ở ống vẫn tiếp tục chảy. Chỉ khi ống thủy tinh đã ra khỏi miệng lọ mới khóa van của máy lấy nước lại. Như vậy ta có một lọ ôxy thực sự đầy tràn nước mẫu.

Cần phải thấy rõ trong thành lọ không có bọt khí (nếu có phải lấy lại). Ngay sau đó, lần lượt cho vào lọ những hóa chất sau: 1 ml dung dịch Mangan Clorua (hoặc Mangan Sunfat), 1 ml dung dịch Kiềm-Kali Iôtua.

Khi đưa các hóa chất kể trên vào lọ mẫu, đầu Pipet cần phải ngập đến 1/2 chiều cao của lọ để các hóa chất chỉ có thể nằm ở phía dưới. Sau khi cho hóa chất vào, Pipet được nhấc từ từ ra khỏi miệng lọ. Nhất thiết không được dùng lẫn Pipet đối với hai hóa chất kể trên. Nếu dùng lẫn, phản ứng (2.I) sẽ xảy ra ngay trong Pipét, trong trường hợp này phải rửa chúng bằng axit Clohydric để đuổi hết kết tủa ra.

Sau khi đã đưa các hóa chất vào lọ mẫu, đậy nút lọ lại sao cho trong nó không được có bọt khí (nút thủy tinh mài vát có tác dụng tránh hiện tượng này). Tiếp đó khuấy trộn mạnh kết tủa trong lọ bằng cách đảo lắc 10 lần để kết tủa phân bố đồng đều trong lọ. Lọ mẫu đã cố định Ôxy như kể trên được để bất động nơi tối.

2.1.6. Quá trình xác định

Xác định hệ số hiệu chỉnh của dung dịch Thyosunfit

Đây là việc làm hàng ngày trước khi bắt đầu phân tích mẫu nước. Trước hết, tráng Biuret bằng chính dung dịch Thyosunfit đã chuẩn bị, sau đó nạp dung dịch vào đầy Biuret.

https://tieulun.hopto.org

Cần phải thấy rõ vạch số "0" của Biuret đã được thiết lập và trong thành Biuret không có bọt khí bám vào. nếu không đạt được hai yêu cầu này thì phải làm lại.

Tiếp theo. lấy 10 ml dung dịch KI 10% và 50 ml nước cất cho vào bình nón (có thể hòa tan trực tiếp 10 gam KI sạch với 50 ml nước cất ngay trong bình này). Sau đó dùng Pipet tự động lấy thật chính xác 15 ml dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,02N (hoặc dung dịch $KH(IO_3)_2$ 0,02N) và 10 ml dung dịch H_2SO_4 1:4 (hoặc dung dịch HCl 2:1) cho vào bình nón kể trên. Đảo lắc cẩn thận hỗn hợp trong bình. khi đó Iốt được giải phóng theo phản ứng sau:

$$K_2Cr_2O_7 + 6\ KI + 14HCl = 8\ KCl + 2\ CrCl_3 + 7\ H_2O + 3\ I_2$$

Ở phản ứng này Cr^{+6} bị khử thành Cr^{+3} bởi axit Iotuahydro (HI) được tạo ra trong quá trình trung gian. còn anion Iốt bị ôxy hóa thành Iốt phân tử. Hiển nhiên ta biết trước được lượng Iốt tự do tạo ra trong phản ứng trên vì đã biết được thể tích (15 ml) và độ chuẩn (0,02 N) của dung dịch $K_2Cr_2O_7$.

Chuẩn độ hỗn hợp trong bình nón bằng dung dịch Thyosunfit từ Biuret trong khi không ngừng đảo lắc bình. Khi chất lỏng có màu vàng tươi thì bổ sung thêm vào đó 1 ml dung dịch tinh bột và 50 ml nước cất. Lúc đó chất lỏng sẽ có màu xanh lam do Iốt bị nhuộm màu. Tiếp tục chuẩn độ hỗn hợp thật cẩn thận cho đến màu xanh lá cây nhạt (là màu của Cr^{+3}). Tại thời điểm này - thời điểm tương đương. trong bình nón không còn Iốt tự do nữa. Khi đó ghi số đọc trên Biuret chính xác tới 0.01 ml vào sổ chuyên môn.

Toàn bộ quá trình trên được làm lại 2-3 lần với điều kiện làm việc hoàn toàn tương tự. Nếu số đọc của mỗi lần khác nhau không quá 0,05 ml thì số đọc trung bình được sử dụng để tính toán kết quả. Nếu sự sai khác vượt quá 0,05 ml thì các dung dịch chuẩn bị chưa tốt, các hóa chất không được tinh khiết. Cần phải khắc phục bằng việc pha chế lại các dung dịch.

https://tieulun.hopto.org

Nếu dùng dung dịch 0,02N Kaliiotua ôxit (KIO_3) để xác định hệ số hiệu chỉnh cho dung dịch Thyosunfit, thì công việc cũng hoàn toàn tương tự như đã mô tả, chỉ khác là lấy 2 ml HCl 2:1 (chứ không phải 10 ml H_2SO_4 1:4) và chuẩn độ đến mất màu hoàn toàn (chứ không phải đến màu xanh lá cây nhạt, vì không có Cr^{+3} như trường hợp trên). Trong trường hợp này, phản ứng ôxy hóa khử giải phóng Iốt được viết như sau:

$$KIO_3 + 5\,KI + 6\,HCl = 6\,KCl + 3\,H_2O + 3\,I_2$$

Cuối cùng, hệ số hiệu chỉnh độ chuẩn của dung dịch Thyosunfit được tính bằng công thức:

$$K_{Na} = (a_1 + \Delta_1)/(b_{tb} + \Delta_2) \qquad (2.1)$$

và độ chuẩn thực của nó là:

$$N = 0{,}02\ K_{Na} \qquad (2.2)$$

Trong đó a_1 là thể tích Pipet để lấy dung dịch chuẩn (15 ml), Δ_1 - số hiệu chỉnh của nó, b_{tb}- số đọc trung bình trên Biuret sau hai hoặc ba lần chuẩn độ, Δ_2 - hiệu chỉnh số đọc này.

Ví dụ:

Thể tích Pipet lấy dung dịch chuẩn là 15 ml và có số hiệu chỉnh cho nó là -0,04. Số đọc trên Biuret lần thứ nhất là 14,77, lần thứ hai là 14,73, trung bình là 14,75 và có hiệu chỉnh là -0,05. Theo công thức (2.1) ta có:

$$K_{Na} = (15{,}00 - 0{,}04)/(14{,}75 - 0{,}05) = 1{,}018$$

Độ chuẩn của dung dịch Thyosunfit theo pha chế là 0,02, vậy độ chuẩn thực của nó sau khi hiệu chỉnh là:

$$N = 0{,}02\ .\ 1{,}018 = 0{,}02036$$

Xác định Ôxy trong mẫu nước đã cố định ôxy

Công việc có thể bắt đầu lúc kết tủa trong lọ ôxy ổn định và lắng xuống một nửa nhỏ thể tích của lọ, nhưng không được để quá một ngày đêm sau khi lấy mẫu.

Trước hết, mở cẩn thận nút lọ ôxy, sau đó dùng Pipet lấy 5ml axit HCl 2:1 (hoặc axit H_2SO_4 1:4) cho thật cẩn thận vào lọ,

https://tieulun.hopto.org

không được chạm hoặc khuấy đảo các kết tủa trong lọ bằng đầu Pipet. Sau khi thêm 5ml axit và đậy nút lọ lại, sẽ có khoảng 5ml nước mẫu bị đẩy ra khỏi lọ (đương nhiên lượng nước bị đẩy ra này không có Ôxy tự do và do vậy cũng không có Iôt tự do trong nó). Sau đó giữ chặt nút lọ và đảo ngược liên tục để hòa tan các kết tủa trong lọ. Như vậy phản ứng (2.III) giải phóng Iôt đã được thực hiện.

Sau khi kết tủa bị hòa tan hoàn toàn, rót nó sang bình hình nón và chuẩn độ hỗn hợp bằng dung dịch Thyosunfit đã được kiểm tra nồng độ. Đến khi hỗn hợp có mầu vàng tươi thì thêm vào đó 1ml dung dịch tinh bột, màu xanh lam sẽ xuất hiện. Tiếp tục chuẩn độ hỗn hợp cho đến không màu. Sau đó rót một ít chất lỏng không màu này vào lọ ôxy để tráng lọ và lại chuyển phần nước đã tráng sang bình nón, lúc này hỗn hợp lại có màu xanh lam, nhưng cường độ không mạnh. Tiếp tục chuẩn độ thật thận trọng cho đến khi hỗn hợp mất màu hoàn toàn, ghi lại số đọc trên Biuret chính xác tới 0,01 ml. Ở đây cần chú ý rằng, thời điểm tương đương là khi chất lỏng mất màu hoàn toàn chứ không phải màu xanh lá cây nhạt như khi kiểm tra độ chuẩn của dung dịch Thyosunfit.

Lúc bắt đầu và kết thúc phân tích mỗi loạt mẫu, cần phải ghi lại nhiệt độ của phòng làm việc.

2.1.7. Tính toán kết quả

Tính toán các dạng nồng độ tuyệt đối

a) Nồng độ Ôxy hòa tan tính bằng mililit khí Ôxy trong một lít nước biển được xác định theo công thức:

$$DO\ (ml/l) = (8.n.N.K.1000)/1{,}429(V-2) \qquad (2.3)$$

Trong đó DO (Dissolved Oxygen) là nồng độ khí Ôxy hòa tan trong nước biển (ml/l), 8 là trọng lượng đương lượng của Ôxy, n - số mililit dung dịch Thyosunfit tiêu thụ khi chuẩn độ mẫu nước biển (đó là số đọc trên Biuret đã được hiệu chỉnh), N

https://tieulun.hopto.org

- độ chuẩn của dung dịch Thyosunfit (theo pha chế là 0,02) và K - hệ số hiệu chỉnh độ chuẩn của nó. (V-2) - thể tích lọ ôxy sau khi đã trừ đi 2 ml hóa chất thêm vào lúc cố định mẫu (gồm 1 ml dung dịch $MnCl_2$ và 1 ml hỗn hợp dung dịch NaOH + KI). 1,429 là trọng lượng tính bằng miligam của một mililit Ôxy ở điều kiện chuẩn (T=0°C, P =760 mm Hg). Trong công thức 2.3 kể trên, vì N = 0,02 nên:

$$8.N.1000 / 1,429 = Const = 111,966$$

Do đó 2.3 sẽ được viết gọn hơn. Mặt khác, nếu làm việc với mỗi một loại lọ ôxy nhất định thì thể tích V của nó đã được xác định chính xác từ trước. Vậy nếu gọi: M = 111,966/(V-2) thì:

$$DO\ (ml/l) = M.n.K \quad (2.4)$$

Trong bảng hải dương của Zubov thành lập năm 1957 và các bảng hải dương sau này có đưa ra giá trị của hệ số nhân M cho các lọ ôxy có thể tích khác nhau. Chỉ cần biết trước thể tích lọ, tra bảng sẽ có ngay giá trị M.

b) Nồng độ Ôxy hòa tan tính bằng miligam khí Ôxy trong một lít nước biển (mgO_2/l) được xác định bằng tích số của nồng độ ml/l với 1,429.

c) Nồng độ Ôxy hòa tan tính bằng Micro phân tử khí Ôxy (mol) trong 1 lít nước biển (μ-M/l) được xác định như sau:

Vì trọng lượng phân tử của Ôxy là 32 nên 1 μ-M Ôxy tương đương bằng 32.10^{-6} g hay 0,032 mg. Trọng lượng của 1 ml Ôxy là 1,429 mg, nên 1 ml Ôxy = 1,429:0,032 = 44,66 μ-M Ôxy. Ta chỉ cần nhân 44,66 với nồng độ ml/l là có được nồng độ dạng μ-M/l của Ôxy hòa tan trong nước biển.

d) Tương tự như dạng nồng độ μ-M/l, nồng độ Ôxy hòa tan tính bằng Micro nguyên tử trong 1 lít nước biển (μ-AT/l) được xác định bằng tích số của nồng độ ml/l với 89,32.

Tính toán nồng độ tương đối

Nồng độ tương đối của Ôxy hòa tan được tính như sau:

https://tieulun.hopto.org

$$O_2 (\%) = O_2 (ml/l) .100/ O_2' \quad (2.5)$$

Trong đó O_2' là nồng độ bão hòa khí Ôxy hòa tan (ml/l) ở điều kiện cho trước, là các điều kiện áp suất P=760 mm Hg, độ muối và nhiệt độ bằng với độ muối và nhiệt độ của mẫu nước tại thời điểm lấy mẫu (in situ). Giá trị O_2' được tính sẵn theo các điều kiện nhiệt muối cho trước và cho trong bảng hải dương (bảng 2.1 ở đầu mục này).

Ví dụ: Sau khi phân tích mẫu nước biển, tìm được nồng độ tuyệt đối Ôxy hòa tan trong mẫu là 6,25 ml/l. Tại thời điểm lấy mẫu, mẫu có nhiệt độ 20°C và độ muối 32‰. Tra Bảng hải dương (bảng 2.1) tại điều kiện nhiệt-muối này ta tìm được O_2'= 5,46 ml/l. Vậy:

$$O_2 (\%) = (6,25.100) : 5,46 = 114 \%$$

Ta nói rằng nồng độ tương đối của Ôxy hòa tan là 114% độ bão hòa. Trong trường hợp này nước biển quá bão hòa Ôxy.

Ví dụ: Trong quá trình phân tích Ôxy hòa tan ta có các số liệu và kết quả tính toán như sau:

- Hệ số hiệu chỉnh độ chuẩn dung dịch Thyosunfit là 1,018.

- Lọ oxy sử dụng để lấy mẫu có thể tích cố định 105,8 ml nên hệ số nhân M =1,079.

- Nhiệt độ và độ muối in situ của nước biển là 20°C và 30‰, nên O_2'=5,52 ml/l.

- Số đọc trên Biuret sau khi chuẩn độ mẫu nước là 4,24, hiệu chỉnh Biuret ứng với số đọc này là +0,04, vậy số đọc thực là 4,28.

Nồng độ Ôxy hòa tan (ml/l) là:

1,079.4,28.1,018 = 4,70.

Nồng độ Ôxy hòa tan (mg/l) là:

4,70.1,429 = 6,72.

Nồng độ Ôxy hòa tan (μ-M/l) là:

4,70.44,66 = 209,90.

https://tieulun.hopto.org

Nồng độ Ôxy hòa tan (μ-AT/l) là:

$$4,70.89,32 = 419,80.$$

Nồng độ tương đối của Ôxy hòa tan là:

$$(4,70.100):5,52 = 85,14\%.$$

2.1.8. Thứ tự công việc

Bước 1: Chuẩn bị các dụng cụ, thiết bị và hóa chất cần thiết để lấy mẫu và cố định Ôxy. Quy trình lấy mẫu và cố định Ôxy như mô tả ở mục 2.1.5.

Bước 2: Xác định hệ số hiệu chỉnh độ chuẩn dung dịch Thyosunfit, ghi kết quả hiệu chỉnh và nhiệt độ phòng thí nghiệm vào sổ.

Bước 3: Khi kết tủa đã dừng yên trong lọ ôxy, tiến hành phá vỡ kết tủa bằng axit HCl hoặc H_2SO_4 và chuẩn độ mẫu bằng dung dịch Thyosunfit đã kiểm tra nồng độ. Công việc tiến hành như đã mô tả ở mục 2.1.6.

Bước 4: Ghi kết quả chuẩn độ chính xác đến 0,01 ml vào sổ.

Bước 5: Làm lại bước 3, bước 4 cho mẫu khác.

Bước 6: Việc tính toán kết quả thường được thực hiện sau ngày làm việc hoặc sau khi phân tích xong cả loạt mẫu. Kết quả tính toán phải có người thứ hai kiểm tra lại.

2.2. XÁC ĐỊNH ÔXY HÒA TAN TRONG NƯỚC BIỂN KHI CÓ KHÍ SUNFUHYDRO

2.2.1. Phương pháp xác định

Khi có khí Sunfuhydro trong mẫu nước biển, do nó có tác dụng với Iốt nên trước khi dùng phương pháp Vincler để xác định Ôxy hòa tan của mẫu cần phải có thêm một bước phụ để loại trừ ảnh hưởng của H_2S. Bước phụ này nhằm chuyển toàn bộ lượng H_2S và các dạng khử khác của Lưu huỳnh có thể có trong mẫu nước sang dạng muối kép Thủy ngân Sunfit-Clorua

https://tieulun.hopto.org

($HgCl_2.2HgS$). Nếu thêm vào mẫu nước biển có H_2S một lượng nào đó (có dư) dung dịch muối Thủy ngân Clorua thì quá trình tạo muối kép trong mẫu để kết tủa H_2S xảy ra như sau:

$$3HgCl_2 + 2H_2S = HgCl_2.2HgS + 4HCl \quad (2.V)$$

$$2R_2S_2O_3 + 3HgCl_2 + 2H_2O = HgCl_2.2HgS + 2R_2SO_4 + 4HCl \quad (2.VI)$$

Ở đây R là một kim loại nào đó.

Như vậy, toàn bộ lượng H_2S và các dạng khử khác của Lưu huỳnh có trong mẫu đã bị kết tủa dưới dạng muối kép $HgCl_2.2HgS$. Muối kép này không tác dụng với Iốt và sự có mặt của nó không ảnh hưởng đến kết quả xác định Ôxy hòa tan bằng phương pháp Vincler.

Cần nhớ rằng lượng $HgCl_2$ cho vào mẫu phải dư. Nếu $HgCl_2$ không dư thì muối Thủy ngân Sunfit (HgS) được tạo thành sẽ tách rời muối Thủy ngân Clorua ($HgCl_2$) mà không tạo thành muối kép, và khi đó muối đơn HgS sẽ chiếm lấy một phần Iốt tự do tương tự như Thyosunfit trong phản ứng 2.IV của phương pháp Vincler xác định Ôxy hòa tan: $HgS + I_2 = HgI_2 + S$. Trong trường hợp như vậy, kết quả xác định Ôxy hòa tan không chính xác.

Ở đây ta có thể yên tâm rằng, lượng dư thừa muối Thủy ngân Clorua thêm vào mẫu sẽ không ảnh hưởng đến kết quả phân tích Ôxy hòa tan. Bởi vì nếu mẫu nước cũng có thừa KI (KI được đưa vào mẫu khi cố định Ôxy) thì:

$$HgCl_2 \text{ (dư thừa)} + 2KI \text{ (dư thừa)} = HgI_2 + 2KCl$$

và

$$HgI_2 + 2KI \text{ (dư thừa)} = K_2(HgI_4)$$

Các thành phần được tạo ra trong 2 phản ứng phụ này không ảnh hưởng tới việc xác định Ôxy hòa tan.

Sau khi đã làm kết tủa H_2S và các dạng khử khác của Lưu huỳnh có trong mẫu dưới dạng muối kép Thủy ngân Sunfit-Clorua thì mẫu nước được xử lý bình thường như trường hợp không có H_2S (xem mục 2.1).

https://tieulun.hopto.org

2.2.2. Thiết bị và dụng cụ

Toàn bộ dụng cụ, thiết bị để cố định Ôxy và phân tích mẫu tương tự trường hợp không có H_2S (xem mục 2.1.3), nhưng do H_2S dễ bị phân hủy khi có ánh sáng nên lọ ôxy phải xẫm màu, nếu không phải bọc lọ bằng vải đen.

2.2.3. Hóa chất

Ngoài các hóa chất cần thiết như ở mục 2.1.4, phải có thêm một hóa chất nữa là hỗn hợp dung dịch $HgCl_2$ trong NaCl. Cách chuẩn bị hỗn hợp này là: lấy 0,25 gam $HgCl_2$ và 20 gam NaCl hòa với 100 ml nước cất.

Chú ý rằng $HgCl_2$ là một chất độc rất mạnh (chỉ 0,2-0,4g đã làm chết người) nên khi bảo quản và sử dụng muối này phải hết sức cẩn thận: không dùng mồm hút Pipet khi lấy dung dịch, không dùng lẫn dụng cụ đong, hút với các hóa chất khác, bảo vệ dung dịch trong tủ kín có khóa và phải ghi "Độc" lên nhãn của bình chứa, sau khi sử dụng xong không để các lọ chứa $HgCl_2$ trên bàn...

2.2.4. Lấy và bảo quản mẫu *nước*

Vì H_2S không xuất hiện thường xuyên trong nước biển, nên để không phí thời gian vô ích thì trước hết cần kiểm tra định tính sự có mặt của nó trong mẫu nước (phần này sẽ được mô tả kỹ hơn ở mục 2.3). Nếu nhúng giấy chì vào nước mẫu, màu của giấy thẫm lên (vàng hoặc nâu hoặc đen) thì nước mẫu có H_2S. Khi đó, tiến hành lấy mẫu và làm kết tủa H_2S. Các bước được tiến hành như sau:

- Tráng lọ ôxy 2 lần bằng chính nước mẫu cần lấy, sau đó lấy nước mẫu vào đầy tràn lọ (cách lấy mẫu như đã mô tả ở mục 2.1.5).

- Dùng Pipét lấy 1 ml dung dịch hỗn hợp $HgCl_2$ trong NaCl cho vào lọ mẫu, đầu Pipét phải ngập sâu khoảng 1/3 chiều cao của lọ. Sau đó đậy nút lọ cẩn thận và lắc mạnh nhiều lần. Như

https://tieulun.hopto.org

vậy ta đã thực hiện các phản ứng 2.V, 2.VI cố định H_2S và các dạng khử của Lưu huỳnh dưới dạng muối kép Thủy ngân. Tiếp đó lại mở nút lọ ra cẩn thận và cho ngay vào đó các hóa chất để cố định Ôxy (gồm 1ml muối Mangan2 và 1 ml hỗn hợp Kiềm-Kali Iôtua). Các bước tiến hành như đã mô tả ở mục 2.1.5.

2.2.5. Quá trình xác định và tính toán kết quả

Các bước của quá trình xác định hoàn toàn tương tự như đã mô tả ở mục 2.1.6, chỉ khác là dung dịch tinh bột có thể cho ngay vào từ đầu vì lượng O_2 trong mẫu có H_2S thường rất ít. Khi tính toán kết quả cần lưu ý là, ngoài 2 ml hóa chất để cố định Ôxy như đã mô tả ở mục 2.1.5, trước đó trong lọ mẫu còn có thêm 1 ml hóa chất để cố định H_2S, nên đại lượng (V-2) trong công thức (2.3) phải được thay bằng (V-3).

2.3. XÁC ĐỊNH KHÍ SUNFUHYDRO HÒA TAN TRONG NƯỚC BIỂN

2.3.1. Giới thiệu chung

Khí Sunfuhydro (H_2S) và các dạng khử khác của Lưu huỳnh là một hợp phần không có mặt thường xuyên trong nước biển, chúng thường chỉ xuất hiện trong điều kiện yếm khí, nghĩa là ở những nơi không có hoặc thiếu Ôxy hòa tan. Đó là các tầng sâu và đáy các vực nước, các khu vực tù đọng kém lưu thông nước, các vùng biển ven bờ bị ô nhiễm do sản phẩm công nghiệp, sinh hoạt thải ra...

Sunfuhydro được sinh ra trong quá trình phân hủy các sản phẩm hữu cơ có Lưu huỳnh hoặc sự khử các Sunfat trong nước biển do vi khuẩn kỵ khí thực hiện. Là một chất khử mạnh nên H_2S thường bị Ôxy hòa tan trong nước ôxy hóa và do vậy nó không thể xuất hiện ở những vùng nước sạch, thoáng khí hoặc lưu thông tốt với biển khơi. Bởi vậy, sự xuất hiện khí Sunfuhydro trong nước biển là một dấu hiệu của ô nhiễm môi trường.

https://tieulun.hopto.org

Tốc độ của phản ứng ôxy hóa khí Sunfuhydro trong nước biển phụ thuộc chặt chẽ vào hàm lượng Ôxy hòa tan trong nước và nhiệt độ môi trường. Phản ứng xảy ra càng chậm nếu nồng độ Ôxy càng nhỏ và nhiệt độ càng thấp. Bởi vậy, giữa lớp nước bên trên thoáng khí và lớp nước tầng sâu đôi khi xuất hiện một lớp trung gian, ở đó đồng thời có mặt cả O_2 và H_2S. Việc xác định ranh giới của lớp này rất cần thiết để giải quyết hàng loạt các vấn đề thủy văn, thủy hóa, thủy sinh, đặc biệt trong nghiên cứu quá trình trao đổi thẳng đứng của nước biển.

Có hai khả năng chủ yếu xuất hiện H_2S trong nước biển:

Một là: Sự khử sinh hóa các Sunfat hòa tan do vi khuẩn kỵ khí thực hiện, thường xảy ra ở các vùng nước bị ô nhiễm. Trong quá trình này, các Sunfat bị vi khuẩn khử thành Sunfit và Sunfit bị khử thành H_2S, có sự tham gia của H_2CO_3 hay CO_2 hòa tan trong nước. Ví dụ:

$$CaSO_4 \xrightarrow{\text{Vi khuẩn}} CaS \; ; \;\; CaS + H_2CO_3 \longrightarrow H_2S + CaCO_3$$

Hai là: Sự phân hủy trong điều kiện thiếu Ôxy xác các động thực vật giàu Lưu huỳnh, thường xảy ra ở các lớp nước sâu và gần đáy.

2.3.2. Phương pháp xác định

Xác định định tính

Do H_2S không phải là thành phần thường xuyên có mặt trong nước biển nên nếu có nghi ngờ về sự có mặt của nó trong mẫu nước thì trước hết phải làm phép thử định tính để kiểm tra. Có thể sử dụng 2 cách sau đây:

- Ngửi mẫu (Sunfuhydro có mùi đặc trưng là mùi trứng thối).
- Dùng giấy chì để thử. Nhúng giấy chì vào nước mẫu, nếu mẩu giấy thẫm lên (vàng hoặc nâu hoặc đen) thì có H_2S. Cường độ của màu tỷ lệ với hàm lượng H_2S trong mẫu. Cụ thể là, nếu

https://tieulun.hopto.org

màu giấy chì chuyển thành đen hoặc nâu thẫm thì mẫu nước có nhiều H_2S, chuyển thành màu hung - lượng H_2S vừa phải và chuyển thành màu vàng - ít H_2S.

Giấy chì là giấy thấm có tẩm dung dịch Chì Axetát $[Pb(CH_3COO)_2]$ 10%. Có thể tự chuẩn bị giấy chì như sau: Lấy 10 gam Chì Axetát hòa với một ít nước cất. Nếu dung dịch bị vẩn đục vì có lẫn $Pb(OH)(CH_3COO)$ thì nhỏ thêm vào đó vài giọt axít Axetic (CH_3COOH). Tiếp đó bổ sung nước cất vào dung dịch cho đủ 100 gam. Tẩm giấy thấm vào dung dịch vừa chuẩn bị, sau đó sấy khô giấy này.

Xác định định lượng

Sunfuhydro tồn tại trong nước biển dưới dạng axít yếu (H_2S) và các dẫn xuất phân ly của nó (HS^-, S^{-2}). Do chưa định rõ được tỷ lệ của các tiểu phần trong hệ (và điều này cũng không cần thiết) nên bằng phương pháp hóa học ta chỉ xác định được tổng nồng độ chung của cả hệ Sunfuhydro là $\sum S = [H_2S] + [HS^-] + [S^{-2}]$. Biết rằng, phản ứng ôxy hóa-khử giữa các tiểu phần của hệ H_2S (ví dụ S^{-2}) với Iốt diễn ra trong môi trường a xít là:

$$S^{-2} + I_2^o \longrightarrow 2I^{-1} + S^o$$

Còn trong môi trường kiềm nó xảy ra theo chiều hướng là:

$$S^{-2} + 4I_2^o + 8OH^- \longrightarrow 4H_2O + 8I^{-1} + SO_4^{-2}$$

Bởi vậy, để xác định tổng nồng độ chung của cả hệ bằng phương pháp khử Iốt như trên thì phải chuyển môi trường nước biển vốn mang tính kiềm yếu về môi trường axít. Chỉ trong môi trường axít, các tiểu phần HS^- và S^{-2} mới chuyển về dạng axit yếu H_2S.

Nếu cho thêm vào mẫu nước biển cần phân tích một lượng có dư dung dịch Iốt có nồng độ biết trước và đã được axít hóa bằng HCl thì phản ứng giữa H_2S có trong mẫu và Iốt thêm vào là:

$$I_2 + H_2S \longrightarrow 2HI + S \qquad (2.VII)$$

https://tieuluan.hopto.org

Hiển nhiên lượng Iốt tiêu thụ cho quá trình ôxy hóa toàn bộ lượng H_2S có trong mẫu tỷ lệ với chính hàm lượng H_2S của mẫu. Lượng Iốt này được xác định bằng hiệu giữa lượng Iốt ban đầu (cho thêm vào) và lượng Iốt còn lại (sau khi phản ứng 2.VII đã xảy ra hoàn toàn). Để xác định lượng Iốt còn lại, ta chuẩn độ hỗn hợp kể trên bằng dung dịch Natri Thyosunfit $Na_2S_2O_3$ có nồng độ biết trước. Phương trình phản ứng giữa Iốt và Natri Thyosunfit được viết như sau:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI \quad (2.VIII)$$

Nếu lượng dung dịch Iốt ban đầu cũng được xác định tương ứng theo thể tích Thyosunfit thì hiệu giữa lượng dung dịch Thyosunfit này và lượng dung dịch Thyosunfit đã dùng để chuẩn độ Iốt dư thừa sẽ tỷ lệ với hàm lượng H_2S trong mẫu nước phân tích.

Với phương pháp nêu trên có thể gặp 2 sai số sau đây:

Một là: Do dung dịch Iốt có mức độ bay hơi lớn nên để hạn chế hiện tượng này thì không được mở lọ trong không khí. Cũng có thể xử lý bằng cách cho vào trong dung dịch có Iốt một lượng dư muối Iotua, khi đó ion Iotua sẽ kết hợp với Iốt tạo thành ion tri Iotua ($I^{-1} + I_2^{-} \rightarrow I_3^{-1}$) và do đó lượng Iốt bay hơi không đáng kể. Ngoài ra, nếu làm việc trong điều kiện nhiệt độ phòng thí nghiệm dưới 25°C và nếu hàm lượng Iốt trong dung dịch không lớn hơn 4% thì sự mất mát Iốt do bay hơi cũng không đáng kể.

Hai là: Ion Iotua có thể bị ôxy hóa trong môi trường axit bởi Ôxy của khí quyển. Phản ứng diễn ra như sau:

$$4I^{-1} + O_2 + 4H^{+1} \longrightarrow 2I_2 + 2H_2O$$

Hiện tượng này làm tăng thêm một lượng Iốt, do đó dẫn đến sai số phân tích. Để hạn chế sai số vừa nêu, người ta chỉ axit hóa trực tiếp dung dịch có I_2+ KI trước khi xác định H_2S và bảo quản dung dịch đã axit hóa trong bình có chứa CO_2.

https://tieulun.hopto.org

2.3.3. Thiết bị và dụng cụ

- Biurét dung tích 25 ml, tương tự như đã nêu trong mục 2.1.3. xác định Ôxy hòa tan.

- Ngoài những Pipét đã dùng để xác lập nồng độ thực của dung dịch Thyosunfit (như đã nêu ở mục 2.1.3), cần có thêm các Pipét có kiểm định, dung tích 1ml, 5ml, 10ml (mỗi loại 1 chiếc) dùng để lấy dung dịch Iốt và các Pipét dung tích 1ml, 2ml (mỗi loại 1 chiếc) để lấy dung dịch axít.

- Bình định mức dung tích 200-250ml để lấy mẫu.

- Bình thép để chứa khí CO_2 nén, có van và đồng hồ áp lực.

- Các dụng cụ và thiết bị phân tích thông thường khác.

2.3.4. Hóa chất

Dung dịch chuẩn $Na_2S_2O_3$ 0,02N và các dung dịch kiểm tra độ chuẩn của nó ($K_2Cr_2O_7$ 0.02N hoặc KIO_3 0.02N, KI 10%) được chuẩn bị như đã nêu ở mục 2.1.4 xác định Ôxy hòa tan.

Dung dịch chuẩn Iốt 0,02N trong KI

Hòa tan 40 gam KI tinh khiết với 50 ml nước cất, sau đó cho thêm vào 2,54 gam Iốt kết tinh sạch. Sau khi tinh thể Iốt tan hết thì bổ sung nước cất vào hỗn hợp và nâng thể tích chung lên 1 lít. Cần chú ý là tinh thể KI phải thật sạch, nếu không phải khử sạch nó (phương pháp khử sạch KI ở đây không trình bày). Hỗn hợp dung dịch vừa chuẩn bị được bảo quản trong bình xẫm mầu và đậy bằng nút thủy tinh, không dùng nút cao su vì nó sẽ bị hơi Iốt phá hủy.

Dung dịch HCl 1:1

Dung dịch này được chuẩn bị bằng cách thêm một thể tích axít đậm đặc (tỷ trọng 1,19) vào một thể tích nước. Chỉ được thêm axit vào nước mà không được làm ngược lại.

Dung dịch tinh bột: Chuẩn bị như khi xác định Ôxy hòa tan.

https://tieulun.hopto.org

Natri Bicacbonát ($NaHCO_3$)

Dùng cân kỹ thuận cân từng lượng 0,2 gam tinh thể $NaHCO_3$ và gói kín bằng giấy bóng mờ. Hóa chất này dùng để sản xuất khí CO_2 trong trường hợp không có bình thép chứa sẵn khí nén.

2.3.5. Lấy mẫu nước và cố định H_2S

Sau các phép thử định tính biết chắc trong mẫu nước có H_2S, ta tiến hành lấy mẫu vào bình. Bình mẫu là bình thủy tinh định mức, dung tích khoảng 200-250 ml được xác định chính xác từ trước, có đánh dấu vạch mức thể tích và đã được rửa thật sạch và sấy khô trước khi sử dụng.

Trước hết nạp khí CO_2 từ bình thép vào đầy bình mẫu. Nếu không có sẵn CO_2 thì có thể dùng 0,2 g $NaHCO_3$ đã đóng gói và cho lượng thuốc này vào bình mẫu, bình này trước đó đã có sẵn 2 ml dung dịch HCl 1:1. Khi đó phản ứng tạo khí CO_2 sẽ xảy ra:

$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$$

Tiếp theo, dùng Pipet đã kiểm định lấy một lượng hỗn hợp dung dịch 0,02N Iốt trong KI cho vào bình mẫu. Lượng Iốt phải có dư so với lượng H_2S có trong mẫu, do vậy lượng hỗn hợp dung dịch cần lấy bao nhiêu là tùy thuộc vào hàm lượng H_2S của mẫu. Điều này có thể căn cứ vào phép thử định tính hoặc kinh nghiệm của người nghiên cứu. Nếu lượng H_2S trong mẫu vừa phải, có thể chỉ cần lấy 1 ml hỗn hợp dung dịch kể trên, nếu nhiều có thể lấy đến 5 ml, nhiều hơn - 10 ml. Để cho chắc chắn, thường đưa vào bình mẫu 10 ml hỗn hợp dung dịch này. Đây chính là lượng Iốt ban đầu đưa vào mẫu. Toàn bộ công việc trên được tiến hành cho cả loạt bình mẫu, số lượng bình được dự kiến trước theo số tầng cần lấy mẫu tại trạm khảo sát.

Sau khi đã cho hóa chất vào bình mẫu, đậy kín bình lại và để vào nơi mát, chỉ được mở nút bình khi lấy mẫu. Tiếp đó lấp

https://tieulun.hopto.org

vòi dẫn nước vào máy lấy nước. Vòi dẫn phải có 2 đoạn, đoạn bằng cao su được gắn với máy lấy nước và đoạn bằng thủy tinh để cắm vào tận đáy bình mẫu. Sau đó tráng vòi dẫn bằng chính nước mẫu bằng cách mở van máy lấy nước cho nước mẫu chảy tự do qua vòi. Khi lấy mẫu nước vào bình, tia nước không được chảy quá mạnh để tránh tạo bọt khí trong bình. Bình mẫu cần được lấy đủ nước mẫu đến vạch mức và sau đó đóng ngay nút bình lại. Khi đó phản ứng 2.VII tiêu hao lượng Iốt ban đầu trong bình xảy ra, nghĩa là toàn bộ lượng H_2S trong mẫu đã bị Iốt đưa thêm vào ôxy hóa hết.

Lúc này, chất lỏng trong bình mẫu phải có màu vàng Iốt vì lượng Iốt ban đầu thêm vào mẫu là có dư. Nếu không đạt được yêu cầu này chứng tỏ trong bình thiếu Iốt, khi đó phải lấy lại mẫu nước với quy mô lớn hơn bằng cách tăng lượng hỗn hợp dung dịch Iốt trong KI. Sau khi lấy mẫu, bình mẫu được chuyển ngay đến nơi phân tích để xác định lượng Iốt còn lại.

2.3.6. Quá trình xác định

Xác định hệ số hiệu chỉnh độ chuẩn dung dịch $Na_2S_2O_3$

Công việc được tiến hành như đã mô tả ở mục 2.1.6 khi xác định Ôxy.

Xác định tương quan giữa lượng dung dịch Iốt ban đầu và lượng dung dịch Thyosunfit

Các bước tiến hành như sau:

Bước 1: Nạp khí CO_2 vào đầy bình định mức (dung tích của bình khoảng 200-250 ml và đã được xác định chính xác từ trước). Có hai cách nạp khí CO_2 vào bình định mức như đã nêu ở mục 2.3.5.

Bước 2: Cho thêm vào bình định mức kể trên 10 ml dung dịch 0,02N Iốt trong KI. Nếu trước đó bình được nạp khí CO_2 từ bình thép thì tiếp tục cho thêm vào bình 1 ml dung dịch HCl 1:1. Nếu phải tạo khí CO_2 từ $NaHCO_3$ và HCl thì không cần thêm dung dịch HCl nữa (vì trong bình đã có sẵn).

https://tieulun.hopto.org

Bước 3: Sau khi trong bình định mức đã có đủ 3 loại hóa chất trên (gồm CO_2, hỗn hợp dung dịch 0,02N Iốt trong KI và dung dịch HCl 1:1) thì bổ sung nước biển không có H_2S (nước tầng mặt đã được lọc kỹ) vào bình cho đến vạch mức. Đóng nút bình thật chặt và lắc đều.

Bước 4: Đổ dung dịch trong bình định mức vào bình tam giác rồi chuẩn độ nó bằng dung dịch Thyosunfit đã hiệu chỉnh độ chuẩn. Khi công việc gần kết thúc (đó là lúc màu vàng Iốt của hỗn hợp còn rõ nét), ta bổ sung vào hỗn hợp đang bị chuẩn độ một ít dung dịch tinh bột thì hỗn hợp sẽ chuyển thành màu xanh. Tiếp tục chuẩn độ cẩn thận cho đến khi hỗn hợp không màu.

Bước 5: Rót một ít dung dịch không màu ngược trở lại bình định mức để tráng bình, rồi lại chuyển phần nước tráng bình sang bình tam giác. Lúc này hỗn hợp lại có màu xanh nhưng cường độ rất yếu (nếu không có màu xanh thì việc chuẩn độ ở bước 4 trước đó có thể đã bị quá). Tiếp tục chuẩn độ thật thận trọng hỗn hợp cho đến khi mất màu hoàn toàn, ghi lại số đọc trên Biuret chính xác tới 0,01 ml.

Bước 6: Lặp lại toàn bộ 5 bước kể trên lần thứ hai. Nếu số đọc trên Biuret của hai lần chuẩn độ không chênh nhau quá 0,05-0,1 ml thì số đọc trung bình được sử dụng để tính toán kết quả. Nếu sự sai khác vượt giới hạn này thì phải làm lại thí nghiệm lần thứ 3 để lấy hai giá trị gần nhau nhất.

Xác định H_2S trong mẫu nước

Mẫu nước sau khi đã cố định H_2S cần phải được phân tích ngay, càng sớm càng tốt. Nếu để lâu, lượng Iốt còn lại trong mẫu sẽ bay hơi và kết quả phân tích trong trường hợp này sẽ không chính xác.

Đổ mẫu nước đã cố định H_2S qua bình tam giác rồi chuẩn độ nó bằng chính dung dịch Thyosunfit đã sử dụng trong phép

https://tieulun.hopto.org

xác định tương quan. Quá trình chuẩn độ mẫu nước tương tự như bước 4 và bước 5 đã mô tả ở trên. Ghi lại kết quả chuẩn độ.

2.3.7. Tính toán kết quả

Theo quy ước, nồng độ H_2S (thực chất là tổng nồng độ của cả hệ Sunfuhydro, ký hiệu $\sum S$) được biểu diễn tương đương qua số mililit khí H_2S (xét ở điều kiện chuẩn) có trong 1 lít nước biển. Từ các phương trình phản ứng giữa Iốt với H_2S (2.VII) và giữa Iốt với Thyosunfit (2.VIII), rút ra rằng 1 đương lượng gam Iốt, và do đó 1 đương lượng gam $Na_2S_2O_3$ tương ứng với 1/2 phân tử gam H_2S. Trọng lượng phân tử của H_2S là 34,08 nên 1/2 phân tử gam H_2S sẽ là 17,04. 1ml khí H_2S tại điều kiện chuẩn nặng 1,5393 mg.

Từ đó suy ra công thức sau:

$$\sum S(mlH_2S/l) = \frac{17{,}04.(m-n).N.K.1000}{(V-d).1{,}5393} \quad (2.6)$$

Trong đó m là số mililit dung dịch Thyosunfit đã dùng để xác định tương quan giữa dung dịch Iốt và dung dịch Thyosunfit, n - số ml dung dịch Thyosunfit đã dùng để chuẩn độ mẫu nước, N - độ chuẩn của dung dịch Thyosunfit (0,02) và K là hệ số hiệu chỉnh độ chuẩn, V - thể tích bình định mức, d - tổng thể tích các dung dịch hóa chất đã cho thêm vào bình (gồm hỗn hợp dung dịch Iốt trong KI và dung dịch HCl 1:1).

Công thức trên được viết gọn hơn khi thay toàn bộ các giá trị đã biết:

$$\sum S(mlH_2S/l) = \frac{221.(m-n).K}{(V-d)} \quad (2.7)$$

Nếu ta sử dụng cùng một loại bình định mức có thể tích V biết trước và cùng một lượng hóa chất cho vào bình ấy thì hệ số nhân cho mỗi bình định mức M =221/(V-d) sẽ được tính trước và lập thành bảng. Do đó:

$$\sum S\ (ml\ H_2S/l) = M(m-n)K \quad (2.8)$$

https://tieulun.hopto.org

Ví dụ:

- Để xác định độ chuẩn thực của dung dịch Thyosunfit, ta dùng Pipet dung tích 10ml có số hiệu chỉnh +0,03 và lấy được 10,03 ml dịch chuẩn $K_2Cr_2O_7$ 0,02N. Số đọc trung bình trên Biuret sau 2 lần chuẩn độ Thyosunfit vào cùng lượng dung dịch chuẩn này là 10,18, hiệu chỉnh số đọc này là 0,00. Vậy hệ số hiệu chỉnh độ chuẩn dung dịch Thyosunfit là K=10,03/10,18 = 0,985.

- Dùng chính Pipet kể trên ta lấy được 10,03 ml dung dịch chuẩn 0,02N Iốt trong KI và dùng Pipét khác lấy 2 ml dung dịch HCl 1:1 cho vào bình định mức có dung tích V=250 ml, bổ sung nước biển không có H_2S đến vạch mức của bình. Khi chuẩn độ hỗn hợp trên bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ đã kiểm tra độ chuẩn, ta tìm được số đọc trên Biuret là: lần thứ nhất m_1=9,98, lần thứ hai m_2=9,96, trung bình cho 2 lần đọc là 9,97, hiệu chỉnh số đọc này là +0,01 nên số đọc thực là m=9,98.

- Khi xác định lượng H_2S trong mẫu nước biển tương ứng với lượng Iốt còn lại, ta lấy 250 ml mẫu nước để chuẩn độ bằng dung dịch Thyosunfit (mẫu nước đã có sẵn 2ml dung dịch HCl 1:1 để tạo khí CO_2). Số đọc trên Biuret trong trường hợp này là n=6,86. Từ (2.7) ta có:

$$\sum S(mlH_2S/l) = \frac{221.(9{,}98 - 6{,}86).0{,}985}{250 - (10{,}33 + 2)} = 2{,}85(mlH_2S/l)$$

2.3.8. Thứ tự công việc

Bước 1: Chuẩn bị dụng cụ và thiết bị cần thiết.

Bước 2: Kiểm tra độ chuẩn của dung dịch $Na_2S_2O_3$.

Bước 3: Xác định tương quan giữa dung dịch $Na_2S_2O_3$ và dung dịch I_2, gồm các việc sau:

- Nạp khí CO_2 vào đầy bình định mức. Lấy 10 ml dung dịch chuẩn 0,02N Iốt trong KI và 1 ml dung dịch HCl 1:1 cho vào bình định mức kể trên. Có thể thay công việc này bằng cách cho

https://tieulun.hopto.org

vào bình định mức sạch 2 ml HCl 1:1 và cho tiếp vào đó một lượng 0,2 g $NaHCO_3$, sau đó cho vào 10 ml hỗn hợp dung dịch Iôt trong KI.

- Bổ sung nước biển không có H_2S đến vạch mức của bình.

- Chuyển dung dịch từ bình định mức sang bình tam giác và chuẩn độ nó bằng dung dịch Thyosunfit đã kiểm tra độ chuẩn.

Bước 4: Lấy mẫu nước và cố định H_2S, gồm các việc sau:

- Chuẩn bị loạt bình định mức để lấy mẫu. Số lượng bình tương ứng với số tầng cần lấy mẫu.

- Nạp khí CO_2 vào các bình bằng một trong hai cách đã nêu.

- Lấy một lượng nhất định (thường là 10 ml) dung dịch 0,02N Iôt trong KI và nếu bình được nạp khí CO_2 từ bình thép thì lấy thêm 1 ml dung dịch HCl 1:1 cho vào các bình mẫu đã chuẩn bị. Đậy nút và bảo quản chúng ở nơi mát.

- Khi máy lấy nước được đưa lên boong tầu khảo sát thì tiến hành lấy nước mẫu vào bình cho đến vạch mức và chuyển ngay đến nơi phân tích.

Bước 5: Chuẩn độ mẫu nước bằng dung dịch Thyosunfit đã kiểm tra độ chuẩn và đã xác định tương quan với Iốt. Ghi kết quả chuẩn độ vào sổ chuyên môn.

Bước 6: Lặp lại bước 5 cho mẫu khác.

Bước 7: Việc tính toán kết quả có thể thực hiện sau khi phân tích xong loạt mẫu hoặc cuối ngày làm việc. Kết quả tính toán phải được người thứ hai kiểm tra lại.

https://tieulun.hopto.org

vào bình định mức sạch 2 ml HCl 1:1 và cho tiếp vào đó một lượng 0,2 g $NaHCO_3$, sau đó cho vào 10 ml hỗn hợp dung dịch I_2 trong KI.

– Đổ nước biển không có H_2S đến vạch mức của bình.

– Chuyển dung dịch từ bình định mức sang bình tam giác và chuẩn độ nó bằng dung dịch Thyosunfat đã kiểm tra độ chuẩn.

Bước 4: Lấy mẫu nước và cố định H_2S, gồm các việc sau:

– Chuẩn bị loạt bình định mức để lấy mẫu. Số lượng bình tương ứng với số tầng cần lấy mẫu.

– Nạp khí CO_2 vào các bình bằng một trong hai cách đã nêu.

Lấy một lượng nhất định (thường là 10 ml) dung dịch I_2 0,02N mới trong KI và nếu bình được nạp khí CO_2 từ bình thép thì lấy thêm 1 ml dung dịch HCl 1:1 cho vào các bình mẫu đã chuẩn bị. Đậy nút và bảo quản chúng ở nơi mát.

Khi máy lấy nước được đưa lên boong tàu, khẩn trương tiến hành lấy nước mẫu vào bình cho đến vạch mức và chuyển ngay đến nơi phân tích.

Bước 5: Chuẩn độ mẫu nước bằng dung dịch Thyosunfat đã kiểm tra độ chuẩn và đã xác định tương quan với I_2. Ghi kết quả chuẩn độ vào sổ chuyên môn.

Bước 6: Lặp lại bước 5 cho mẫu khác.

Bước 7: Việc tính toán kết quả có thể thực hiện sau khi phân tích xong loạt mẫu hoặc cuối ngày làm việc. Kết quả tính toán phải được người thứ hai kiểm tra lại.

https://tieulun.hopto.org

Chương 3

XÁC ĐỊNH CÁC THÀNH PHẦN CỦA HỆ CÁCBÔNÁT TRONG NƯỚC BIỂN

3.1. XÁC ĐỊNH PH NƯỚC BIỂN BẰNG PHƯƠNG PHÁP SO MÀU

3.1.1. Giới thiệu chung

Nước là chất phân ly cực kỳ yếu, sản phẩm phân ly là các ion H^+ và OH^-:

$$H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^-$$

Theo định luật tác dụng khối lượng, ở trạng thái cân bằng ta có:

$$K=[H^+].[OH^-]/[H_2O]$$

hay $$K[H_2O] = [H^+].[OH^-]$$

Trong đó K là hằng số phân ly (hằng số cân bằng nhiệt động). Vì nồng độ phân tử gam của nước được coi là không đổi (có giá trị bằng 1000/18=55,56 Mol/l) nên $K[H_2O]$ cũng không đổi và được gọi là hằng số tích nồng độ ion của nước.

Các quá trình khác nhau có thể làm biến đổi nồng độ ion Hydro và Hydroxyl trong nước, song tích nồng độ của chúng luôn là một hằng số. Nghĩa là, nếu có một quá trình nào đó làm tăng nồng độ H^+ (ví dụ sự phân ly của các muối bicacbonat hòa tan trong nước) thì nồng độ OH^- phải giảm tương ứng (và ngược lại), sao cho tích nồng độ của chúng không đổi. Ở trạng thái cân bằng ứng với nhiệt độ 22°C và áp suất 760 mm Hg, nước sạch

https://tieulun.hopto.org

trung tính có hằng số phân ly $K \approx 1,8.10^{-16}$ nên hằng số nồng độ $K.[H_2O] \approx 1.10^{-14}$, do đó $[H^+]=[OH^-] \approx 10^{-7}$.

Trong môi trường nước tự nhiên nói chung, ion Hydro tồn tại với nồng độ rất nhỏ (bậc nồng độ vào khoảng 10^{-5}-10^{-9} ion-gam/l, với nước biển là 10^{-7}-10^{-9} ion-gam/l). Bởi vậy để tiện lợi cho việc biểu diễn định lượng nồng độ của nó người ta sử dụng trị số pH:

$$pH = -lg\,[H^+]$$

Với cách biểu diễn này thì:

Môi trường nước trung tính ($[H^+]=[OH^-]$) có pH=7.

Môi trường axít tính ($[H^+]>[OH^-]$) có pH<7.

Môi trường kiềm tính ($[OH^-]>[H^+]$) có pH>7.

Trong nước biển, nồng độ ion Hydro (do đó trị số pH) có liên quan chặt chẽ với hàm lượng khí Cacbonic hòa tan, nói đúng hơn, pH nước biển phụ thuộc trực tiếp vào mối tương quan giữa axit Cacbonic (H_2CO_3) và các dẫn xuất phân ly của nó:

$$CO_2 + H_2O \Leftrightarrow H_2CO_3 \Leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- \Leftrightarrow H^+ + CO_3^{-2}$$

Theo định luật tác dụng khối lượng, các hằng số phân ly của axit này là:

$$K_1 = [H^+].[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$$

$$K_2 = [H^+].[CO_3^{-2}]/[HCO_3^-]$$

Giá trị K_1 đo được tại 22°C và áp suất 760 mmHg là 4.10^{-7}, lớn hơn 4 bậc so với giá trị K_2 ($4,2.10^{-11}$). Bởi vậy sự phân ly của axit Cacbonic chủ yếu là phân ly bậc một. Do đó:

$$[H^+] = K_1.[H_2CO_3]/[HCO_3^-]$$

Điều này cho thấy nồng độ ion Hydro phụ thuộc chủ yếu vào nồng độ ion Bicacbonat (HCO_3^-) theo quan hệ tỷ lệ nghịch. Nhưng trong nước biển, nguồn chính tạo ra ion HCO_3^- không

https://tieulun.hopto.org

phải do phân li axit Cacbonic mà do phân li những muối bicacbonát như $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$... vốn có nhiều trong nước. Bởi vậy, sự hòa tan các muối này sẽ làm tăng nồng độ HCO_3^-, do đó giảm $[H^+]$ tức là tăng pH, ngược lại, sự hòa tan khí CO_2 vào nước biển sẽ làm tăng nồng độ axít H_2CO_3 và do đó tăng $[H^+]$ tức là giảm pH.

Nhiệt độ và áp suất thủy tĩnh cũng có ảnh hưởng đáng kể đến pH của nước biển. Nếu nhiệt độ (hoặc cả áp suất) tăng thì hằng số phân li của H_2CO_3 và H_2O tăng lên, dẫn tới pH giảm. Tuy nhiên, nếu nhiệt độ tăng thì độ hòa tan của khí CO_2 trong nước biển lại giảm và do đó pH tăng lên. Các hợp phần khác như các axit Boric (H_3BO_3), axit Silisic (H_2SiO_3), axit Phốtphoric (H_3PO_4)... mặc dù cũng phân ly và tạo ra H^+ nhưng chúng ít có ý nghĩa đối với pH nước biển bởi nồng độ của chúng rất nhỏ và hằng số phân li rất bé. Khí Sunfuhydro (H_2S) có ảnh hưởng tới pH nhiều hơn, nhưng không phải chỗ nào và bao giờ cũng có.

Nước biển, trong đó có hòa tan nhiều axit yếu và các muối của nó, được xem là một dung dịch đệm pH. Nước biển ở mọi vùng trên thế giới đều mang tính kiềm yếu, có pH khá ổn định và thường chỉ biến đổi trong giới hạn rất hẹp (7,6-8,4). Điều này đã dẫn tới việc sử dụng pH như một chỉ số của khối nước. Đối với nước vùng biển ven bờ, nhất là vùng cửa sông, do tỷ lệ thành phần muối Cacbonat rất khác nhau, nên cùng với độ kiềm của nước, pH còn được sử dụng để tính toán sự lan truyền của nước lục địa ở vùng này.

Mặc dù tồn tại với nồng độ cực kỳ nhỏ bé, song sự có mặt của ion Hydro trong nước biển đã quyết định rất nhiều tính chất quan trọng của môi trường. Trước hết, pH được xem như cái "nền" trên đó xảy ra các phản ứng hóa học, sinh-hóa học, ví dụ như sự ăn mòn bê tông của nước biển, khả năng hòa tan đất

https://tieulun.hopto.org

đá ở bờ và đáy, điều kiện tồn tại và phát triển của thủy sinh vật... trong đó có nhiều loài rất nhạy cảm với sự biến đổi pH nước biển. Do có liên quan chặt chẽ với hàm lượng các axit yếu và muối của chúng có mặt trong nước biển, nhất là axit Cacbonic và các muối Cacbonat nên pH còn là một thành phần quan trọng trong các mối cân bằng của các hệ cân bằng nói chung, hệ Cacbonat nói riêng trong biển.

Hiện nay, Hải dương học đang sử dụng hai phương pháp để xác định trị số pH nước biển: phương pháp đo điện và phương pháp so màu. Phương pháp đo điện là khách quan và chính xác hơn. Tuy nhiên các thiết bị đo pH nước biển có độ chính xác cao (±0,01) và tiện lợi trong việc lắp đặt đồng bộ cùng các thiết bị đo nhiệt độ, độ muối, Ôxy hòa tan... lại rất đắt tiền và đòi hỏi những điều kiện kỹ thuật tương thích. Một số thiết bị đo pH cầm tay tuy đơn giản và rẻ tiền nhưng lại không đạt được độ chính xác mong muốn của Hải dương học, mà chỉ có tính chất kiểm tra chất lượng môi trường. Do vậy, trong nhiều trường hợp vẫn phải sử dụng các phương pháp phân tích hóa học để xác định pH nước biển.

Phương pháp so màu xác định pH nước biển rất đơn giản, không đòi hỏi những máy móc phức tạp, cồng kềnh mà vẫn đạt độ chính xác cao thỏa mãn yêu cầu của Hải dương học.

3.1.2. Phương pháp so màu xác định pH nước biển

Nguyên tắc của phương pháp so màu xác định pH nước biển là: có hai dung dịch, trong đó một dung dịch đã biết trước trị số pH, khi cho thêm chỉ thị màu pH vào cả hai dung dịch mà chúng cho màu giống nhau thì trị số pH của dung dịch thứ hai bằng trị số pH của dung dịch thứ nhất.

Trong thực tế nghiên cứu hóa học biển, người ta phải chuẩn bị sẵn loạt dung dịch đệm chuẩn có trị số pH khác nhau

https://tieulun.hopto.org

và sắp xếp chúng theo thứ tự pH tăng dần (hoặc giảm dần) trong một hộp nhỏ, gọi là "bảng các dung dịch đệm chuẩn" hay "hộp bảng mầu". Bảng các dung dịch đệm chuẩn được chế tạo tại phòng thí nghiệm chuyên môn bao gồm nhiều ống nghiệm đường kính như nhau, trong đó chứa các dung dịch đệm đã có chỉ thị màu pH (chỉ thị màu thường là Crezol đỏ hoặc Thymol xanh). Các dung dịch đệm được pha chế với tỷ lệ thích hợp để sao cho pH của bảng biến đổi từ 7,60-8,55 (bước 0,05 đơn vị pH). Khoảng trị số pH như trên bao hàm tất cả các giá trị pH thường gặp và quan trắc được ở mọi vùng biển.

Hộp bảng các dung dịch đệm chuẩn cần được bảo quản hết sức cẩn thận và chỉ được mở ra lúc so màu. Nếu màu của bảng bị biến đổi so với lúc chế tạo thì phải thay nó bằng bảng màu mới, đương nhiên có thể chỉ cần thay một vài dung dịch đệm của bảng nếu chúng bị hỏng. Tuy vậy, không nên sử dụng bảng màu quá 6 tháng mà không được kiểm tra lại.

3.1.3. Dụng cụ và hóa chất

Hộp bảng các dung dịch đệm chuẩn

Toàn bộ hộp bao gồm các dụng cụ và hóa chất sau:

a- Bộ dung dịch đệm chuẩn đã có chỉ thị màu chứa trong các ống nghiệm thủy tinh trung tính, không màu và được hàn kín, khoảng pH từ 7,60 đến 8,55, bước là 0,05 đơn vị pH.

b- Dung dịch chỉ thị (hai lọ). Cần chú ý là phải sử dụng đúng dung dịch chỉ thị đã dùng để nhuộm màu các dung dịch đệm chuẩn của hộp bảng màu.

c- Pipet dung tích 0,5 ml để lấy dung dịch chỉ thị, 2 chiếc.

d- Nhiệt biểu bách phân có kiểm định, 2 chiếc.

e- Giá đỡ bằng gỗ có những lỗ cắm để bảo vệ các ống nghiệm, Pipet, nhiệt kế, lọ chất chỉ thị.

https://tieulun.hopto.org

Trong điều kiện Việt Nam, khi không có được hộp bảng màu tiêu chuẩn như đã mô tả, ta vẫn có thể chuẩn bị được dụng cụ này với độ chính xác tương tự để phục vụ kịp thời cho các đợt khảo sát. Các hóa chất để chuẩn bị các dung dịch đệm của bảng màu gồm:

- Dung dịch axit Boric (H_3BO_3) 0.1 N
- Dung dịch muối Borac ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) 0.1 N
- Dung dịch chỉ thị Crezol đỏ 0,02 %

Các dung dịch cơ sở này được chuẩn bị từ chế phẩm tinh khiết và đựng trong các lọ thủy tinh màu có nút mài. Cần chú ý là chỉ chuẩn bị chúng trước khi pha chế thành bộ dung dịch đệm chuẩn. Muốn tạo ra các dung dịch đệm có pH mong muốn, ta hòa trộn các dung dịch axit Boric và muối Borat với những thể tích khác nhau theo chỉ dẫn ở bảng 3.1.

Bảng 3.1: **Tỷ lệ pha chế các dung dịch đệm chuẩn**

pH mong muốn	Thể tích cần lấy (ml)		pH mong muốn	Thể tích cần lấy (ml)	
	H_3BO_3	$Na_2B_4O_7$		H_3BO_3	$Na_2B_4O_7$
7.60	8.50	1.50	8.10	6.92	3.08
7.65	8.38	1.62	8.15	6.72	3.28
7.70	8.24	1.76	8.20	6.50	3.50
7.75	8.10	1.90	8.25	6.28	3.72
7.80	7.95	2.05	8.30	6.06	3.94
7.85	7.80	2.20	8.35	5.82	4.18
7.90	7.64	2.36	8.40	5.57	4.43
7.95	7.47	2.53	8.45	5.32	4.68
8.00	7.30	2.70	8.50	5.06	4.94
8.05	7.12	2.88	8.55	4.79	5.21

https://tieulun.hopto.org

Để chế tạo hộp bảng mầu, trước hết cần chuẩn bị loạt ống nghiệm thủy tinh trung tính, sạch, khô, có kích thước hoàn toàn giống nhau. Dùng Pipet tự động lấy 0,5 ml Crezol 0,02 % cho vào ống nghiệm, sau đó cho tiếp dung dịch H_3BO_3 và $Na_2B_4O_7$ theo tỷ lệ như bảng trên, ta có được một dung dịch đệm có pH xác định và đã có chỉ thị màu. Ngay lập tức nút ống nghiệm lại bằng nút cao su hoặc nút bấc và phủ kín nút bằng Parafin sao cho không khí không lọt vào ống nghiệm. Lắc đều ống nghiệm để hòa trộn dung dịch và ghi trị số pH của dung dịch đệm lên mép trên của ống nghiệm. Tiếp tục chuẩn bị các dung dịch đệm khác.

Trong quá trình chế tạo bảng màu, nhất thiết phải theo dõi và ghi lại nhiệt độ phòng thí nghiệm. Sự ổn định nhiệt độ phòng thí nghiệm lúc chế tạo bảng màu là tiêu chuẩn đảm bảo độ chính xác của bảng. Toàn bộ thông tin khi chế tạo bảng mầu cần được lập thành hồ sơ.

Với trị số pH từ 7,60 đến 8,55, bước 0,05, hộp bảng màu mà chúng ta chuẩn bị được như đã mô tả có độ chính xác cao và sử dụng được ở tất cả các vùng biển Việt Nam.

Tuy nhiên, vẫn rất cần kiểm tra độ chính xác của dung dịch đệm bằng phương pháp đo điện, đồng thời cũng không nên sử dụng nó sau hai tháng kể từ khi chế tạo mà không có sự kiểm tra.

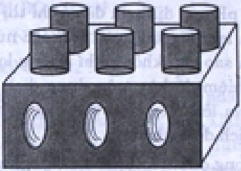
Bộ ống nghiệm để lấy mẫu

Các ống nghiệm thủy tinh trung tính, không màu có đường kính đồng nhất và bằng đường kính của các ống nghiệm chứa dung dịch đệm chuẩn trong hộp bảng màu. Các ống nghiệm này cần được đánh số và có vạch mức bằng với chiều cao của cột dung dịch đệm chuẩn. Mỗi ống nghiệm phải có một nút riêng, thường là nút cao su.

https://tieulun.hopto.org

Ống cao su nhỏ để dẫn nước.

Hộp so màu (Comparat), hình 3.1: Đây là dụng cụ trợ giúp cho việc so màu bằng mắt xác định trị số pH của các mẫu nước lấy ở vùng biển ven bờ, cửa sông... có màu vàng tự nhiên do các hạt lơ lửng, phù sa tạo nên.



Hình 3.1 Comparat dùng để so màu xác định pH nước biển

3.1.4. Lấy mẫu nước và xác định pH

Với mục đích xác định pH, mẫu nước cần được ưu tiên lấy trước các mẫu khác và lấy ngay sau khi kéo máy lấy nước từ dưới biển lên. Sự ưu tiên này nhằm hạn chế khả năng thâm nhập CO_2 từ khí quyển vào mẫu.

Trước hết cần chuẩn bị sẵn bộ ống nghiệm sạch, khô để lấy mẫu, số lượng ống nghiệm tương ứng số mẫu cần lấy (các ống nghiệm lấy mẫu phải hoàn toàn tương tự các ống nghiệm của bảng màu). Lắp ống dẫn nước vào máy lấy nước và mở van để tráng ống dẫn và các ống nghiệm. Sau khi đã tráng ống nghiệm 2-3 lần bằng chính nước mẫu cần lấy, dùng Pipet lấy một lượng chỉ thị màu theo chỉ dẫn ghi trong hồ sơ hộp bảng màu (thường là 0,5 ml) cho vào ống nghiệm (đối với bảng màu mà chúng ta chuẩn bị như đã mô tả ở mục 3.1.3 thì phải lấy 0,5 ml Crezol 0,02%, tức là đúng bằng lượng chỉ thị đã sử dụng khi chế tạo bảng màu). Sau đó lấy nước mẫu qua ống cao su vào ống nghiệm cho đến vạch mức (không được để tia nước quá mạnh và

https://tieulun.hopto.org

sủi bọt trong ống nghiệm). Đậy kín ống nghiệm bằng nút cao su và khuấy trộn hỗn hợp bằng cách lắc đều mà không được đảo hoặc xúc ống nghiệm. Tiếp tục lấy mẫu khác (nếu có) với quy trình hoàn toàn tương tự. Sau khi màu của mẫu đã hòa trộn đều, có thể tiến hành so màu với bảng chuẩn ngay tại hiện trường hoặc đưa mẫu đến nơi quy định để so màu.

Toàn bộ quá trình này phải được thực hiện nhanh chóng để nhiệt độ của mẫu nước lúc phân tích (so màu) không khác nhiều so với nhiệt độ in situ của nó. Tuy vậy, người ta vẫn phải đo nhiệt độ của mẫu nước lúc phân tích để tính toán các số hiệu chỉnh pH. Muốn vậy đồng thời với việc lấy mẫu nước như đã mô tả, người ta còn lấy chính mẫu nước đó vào một ống nghiệm khác (ống này không cần cho chỉ thị màu) và cắm vào đó một nhiệt biểu. Ống nghiệm có cắm nhiệt biểu và ống nghiệm có nước phân tích luôn luôn để cạnh nhau. Do vậy, chỉ cần đọc nhiệt biểu này lúc phân tích mẫu là ta có nhiệt độ của mẫu nước tại thời điểm phân tích.

Quá trình so màu của mẫu nước với bảng chuẩn được tiến hành như sau:

Cầm lấy đầu trên của ống nghiệm có mẫu phân tích (để tránh làm nóng mẫu bằng nhiệt độ của tay mình), đưa nó lại gần bộ dung dịch đệm chuẩn và dừng lại tại vị trí mà màu sắc của chuẩn và mẫu gần trùng nhau. Sau đó chọn ra hai ống nghiệm dung dịch chuẩn của bảng có màu gần nhất với màu của mẫu, trong đó một ống có màu axit hơn và một ống có màu kiềm hơn.

Ống nghiệm có nước phân tích được đặt giữa hai ống nghiệm chuẩn đã lựa chọn và tất cả được đặt trước nền trắng để nhìn cho dễ. Cần chú ý là không để ánh sáng mặt trời trực tiếp rọi vào. Trị số pH của mẫu nước được xác định nhờ phép nội suy bằng mắt. Khi nội suy, cần phải chú ý cả màu sắc lẫn cường độ

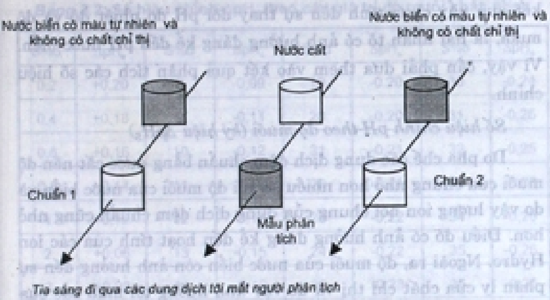
https://tieulun.hopto.org

màu. Ví dụ màu của mẫu nằm giữa khoảng màu của hai dung dịch đệm chuẩn có pH bằng 8,30 và 8,35, và nếu không còn khả năng nào để giải quyết sự gần nhau hơn nữa về màu sắc của chuẩn và mẫu thì có thể kết luận pH của mẫu bằng 8,33. Nếu màu của mẫu nghiêng về phía màu của chuẩn có pH bằng 8,30 thì pH của mẫu là 8,32, nếu gần hơn nữa - 8,31.

Ghi kết quả phân tích vào sổ, kèm theo đó ghi luôn cả nhiệt độ in situ, nhiệt độ mẫu lúc phân tích (như đã nói ở trên) và nhiệt độ của bảng màu lúc phân tích. Để có được nhiệt độ bảng màu lúc phân tích, người ta cắm một nhiệt biểu vào một ống nghiệm chứa nước cất và trong suốt thời gian khảo sát luôn luôn đặt ống nghiệm này cạnh bộ ống nghiệm dung dịch chuẩn của hộp bảng màu. Lúc phân tích chỉ cần đọc nhiệt biểu ở ống nghiệm này là có được nhiệt độ của bảng màu tại thời điểm phân tích. Sau khi phân tích xong, đậy ngay nắp hộp bảng màu lại (để tránh sự tiếp xúc quá lâu của nó với ánh sáng) và rửa sạch các ống nghiệm có nước mẫu.

Những vùng nước gần bờ, nhất là vùng cửa sông, mẫu nước lấy lên thường có màu vàng tự nhiên do có nhiều hạt lơ lửng, phù sa... nên việc so màu bằng mắt trong trường hợp này gặp khó khăn. Để loại trừ ảnh hưởng của màu tự nhiên kể trên, ngoài việc lấy 1 mẫu nước để phân tích như đã nêu trên cần lấy thêm 2 mẫu nước cho vào hai ống nghiệm nhưng không thêm chỉ thị màu và lấy nước cất cho vào một một ống nghiệm khác. Việc so màu được thực hiện nhờ Comparat. Vị trí các ống nghiệm có chứa mẫu nước phân tích, nước cất, nước biển không có chỉ thị màu và hai dung dịch đệm chuẩn đã chọn sơ bộ được đặt trong Comparat như sơ đồ hình 3.2. Với cách bố trí như vậy, tia sáng trước khi tới mắt người phân tích đều phải đi qua các lớp dung dịch có tính chất như nhau, đó là lớp nước biển có màu tự nhiên (cũng là mẫu nước) và lớp nước cất (cũng là dung dịch chuẩn).

https://tieulun.hopto.org



Hình 3.2: **Sơ đồ vị trí các ống nghiệm chứa mẫu và chuẩn trên Comparat**

Vào mùa đông, khi không có các điều kiện thuận lợi về ánh sáng và thời tiết dẫn đến không thể phân tích pH ngay tại hiện trường, người ta phải lấy mẫu vào bình có thể tích khoảng 100 ml, có nút cao su kín hoặc nút thủy tinh mài. Trước khi đậy nút, cần cho thêm vào mẫu 3-4 giọt Clorofooc ($CHCl_3$). Mẫu này được bảo quản ở nơi tối và nhiệt độ không cao. Tuy vậy, mẫu nước cần được phân tích càng sớm càng tốt và không được để quá 24 giờ kể từ khi lấy mẫu. Trước khi phân tích những mẫu nước này, nhiệt độ của mỗi một mẫu nhất thiết phải được đo và phải ghi vào sổ với lời chú giải là việc xác định pH được tiến hành sau thời gian bao lâu kể từ khi lấy mẫu.

3.1.5. Tính toán kết quả

Trị số pH tìm được qua việc so màu như đã mô tả ở trên (ký hiệu là $pH_{Q\theta}$) chưa phải là giá trị pH thật của mẫu, bởi vì,

https://tieulun.hopto.org

kết quả này chưa tính đến sự thay đổi pH do nhiệt độ và độ muối, là hai nhân tố có ảnh hưởng đáng kể đến pH nước biển. Vì vậy, cần phải đưa thêm vào kết quả phân tích các số hiệu chỉnh.

Số hiệu chỉnh pH theo độ muối (ký hiệu ΔpH_S)

Do pha chế các dung dịch đệm chuẩn bằng nước cất nên độ muối của chúng nhỏ hơn nhiều so với độ muối của nước biển và do vậy lượng ion nói chung của dung dịch đệm chuẩn cũng nhỏ hơn. Điều đó có ảnh hưởng đáng kể đến hoạt tính của các ion Hydro. Ngoài ra, độ muối của nước biển còn ảnh hưởng đến sự phân ly của chất chỉ thị và do vậy ảnh hưởng tới màu sắc của mẫu nước phân tích. Hội đồng Uỷ ban Quốc tế Nghiên cứu biển năm 1958 đã công nhận số hiệu chỉnh ΔpH_S do độ muối gây ra đối với nước đại dương có độ muối 35‰ là -0,26 pH. Người ta cũng đã tính sẵn số hiệu chỉnh này theo các giá trị độ muối khác nhau và ghi lại thành bảng (bảng 3.2). Chỉ cần biết độ muối nước biển, tra bảng này sẽ có được số hiệu chỉnh ΔpH_S.

Các số hiệu chỉnh pH theo nhiệt độ:

Có 3 loại số hiệu chỉnh pH theo nhiệt độ:

Số hiệu chỉnh thứ nhất (ký hiệu ΔpH_T) gây ra do sự thay đổi nhiệt độ của bảng màu lúc phân tích (T_b) so với lúc chế tạo. Sự thay đổi này dẫn đến sự thay đổi hằng số phân ly của axit Boric và muối Borac có trong dung dịch đệm chuẩn. Số hiệu chỉnh ΔpH_T đã được tính sẵn theo giá trị T_b và cho thành bảng, ví dụ bảng 3.3 đối với loại hộp bảng màu chế tạo ở 18°C. Chỉ cần có nhiệt độ hộp bảng màu lúc phân tích, tra bảng này ta sẽ có số hiệu chỉnh thứ nhất.

https://tieulun.hopto.org

Bảng 3.2: Số hiệu chỉnh ΔpH_s theo các giá trị độ muối khác nhau

S‰	ΔpH_s	S‰	ΔpH_s	S‰	ΔpH_s	S‰	ΔpH_s
0,2	+0,20	8	-0,09	19	-0,20	30	-0,24
0,4	+0,18	9	-0,11	20	-0,20	31	-0,25
0,6	+0,16	10	-0,12	21	-0,21	32	-0,25
0,8	+0,14	11	-0,13	22	-0,21	33	-0,26
1	+0,12	12	-0,14	23	-0,22	34	-0,26
2	+0,06	13	-0,15	24	-0,22	35	-0,26
3	+0,02	14	-0,16	25	-0,23	36	-0,26
4	-0,01	15	-0,17	26	-0,23	37	-0,26
5	-0,04	16	-0,18	27	-0,23	38	-0,26
6	-0,06	17	-0,19	28	-0,24	-	-
7	-0,08	18	-0,19	29	-0,24	-	-

Số hiệu chỉnh thứ hai gây ra do chênh lệch nhiệt độ của mẫu nước với nhiệt độ của dung dịch đệm chuẩn của hộp bảng màu tại thời điểm so màu. Sự chênh lệch nhiệt độ này có ảnh hưởng đến mức độ phân ly của chất chỉ thị trong mẫu và trong dung dịch chuẩn và do vậy ảnh hưởng đến màu sắc. Số hiệu chỉnh này được xác định bằng biểu thức $\alpha(T_k-T_w')$ trong đó T_k và T_w' là nhiệt độ của bảng mẫu và của mẫu tại thời điểm phân tích, α - hệ số nhiệt độ của sự biến đổi pH gây ra do biến đổi hằng số phân ly của chất chỉ thị - đó là sự thay đổi pH khi nhiệt độ thay đổi 1°C. Với Crezol đỏ, α = +0,009, với Thymol xanh α = +0,008. Số hiệu chỉnh thứ 2 cũng được tính sẵn theo hiệu (T_k-T_w') và cho thành bảng (bảng 3.4).

https://tieulun.hopto.org

Bảng 3.3: Số hiệu chỉnh ΔpH_T theo nhiệt độ bảng màu (T_b) tại thời điểm phân tích (so với lúc chế tạo tại 18°C)

T_b (°C)	pH_{0T}									
	7,7	7,8	7,9	8,0	8,1	8,2	8,3	8,4	8,5	8,6
16	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,02
22	-0,01	-0,01	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02	-0,03	-0,03
24	-0,02	-0,02	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03	-0,04	-0,04	-0,04
26	-0,03	-0,03	-0,03	-0,04	-0,04	-0,04	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05
28	-0,03	-0,04	-0,04	-0,04	-0,05	-0,05	-0,06	-0,06	-0,06	-0,06
30	-0,04	-0,05	-0,05	-0,05	-0,06	-0,06	-0,07	-0,07	-0,07	-0,08

Bảng 3.4: Số hiệu chỉnh pH theo hiệu nhiệt độ bảng màu và mẫu nước α (T_b-T_w°) tại thời điểm phân tích

(Crezol đỏ: α = +0,009, Thymol xanh: α = +0,008)

t_b - t_w° (°C)	Crezol-đỏ	Thymol-xanh	t_b - t_w° (°C)	Crezol-đỏ	Thymol-xanh
1	0,01	0,01	11	0,10	0,09
2	0,02	0,02	12	0,11	0,10
3	0,03	0,02	13	0,12	0,10
4	0,04	0,03	14	0,13	0,11
5	0,04	0,04	15	0,14	0,12
6	0,05	0,05	16	0,14	0,13
7	0,06	0,06	17	0,15	0,14
8	0,07	0,06	18	0,16	0,14
9	0,08	0,07	19	0,17	0,15
10	0,09	0,08	20	0,18	0,16

https://tieulun.hopto.org

Số hiệu chỉnh thứ ba gây ra do sự thay đổi nhiệt độ mẫu nước lúc phân tích so với nhiệt độ in situ của nó. Sự thay đổi này ảnh hưởng đến hằng số phân ly của nước và của axit Cacbonic. Số hiệu chỉnh thứ 3 được xác định bằng biểu thức $\gamma(T_w' - T_w)$ trong đó T_w là nhiệt độ in situ của mẫu nước và T_w' là nhiệt độ mẫu tại thời điểm phân tích, γ - hệ số nhiệt độ của sự biến đổi pH gây ra do biến đổi hằng số phân ly của nước và của axit Cacbonnic. Trị số γ đo được bằng 0,01 và số hiệu chỉnh thứ ba cũng được tính sẵn theo hiệu $(T_w' - T_w)$, cho thành bảng (bảng 3.5).

***Bảng 3.5:* Số hiệu chỉnh pH theo hiệu của nhiệt độ in situ và nhiệt độ mẫu tại thời điểm phân tích $\gamma(T_w' - T_w)$**

$T_w' - T_w$	pH_{OT}								
(°C)	7,6	7,7	7,8	7,9	8,0	8,1	8,2	8,3	8,4
1	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
2	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
3	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
4	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05
5	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06
6	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07
7	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08
8	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09
9	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09	0,09	0,10	0,10	0,10
10	0,09	0,09	0,09	0,10	0,10	0,10	0,11	0,11	0,11
11	0,09	0,10	0,10	0,11	0,11	0,11	0,12	0,12	0,12

Sau khi đã tìm được tất cả các số hiệu chỉnh, trị số pH thực của mẫu nước được xác định theo công thức:

https://tieulun.hopto.org

$$pH = pH_{QT} + \Delta pH_S + \Delta pH_T + \alpha(T_b - T_w') + \gamma(T_w' - T_w) \quad (3.1)$$

Công thức này do K. Bukhơ đề nghị và đã được Hội đồng Quốc tế Nghiên cứu biển công nhận. Trong công thức trên, pH_{QT} là trị số pH tìm được qua so màu bằng mắt; ΔpH_S - hiệu chỉnh pH theo độ muối; 3 đại lượng còn lại là các số hiệu chỉnh pH theo nhiệt độ.

Biểu diễn pH nước biển theo công thức (3.1) rất tiện lợi cho việc tính toán các dạng tồn tại của axit Cacbonic và các đặc trưng cân bằng của hệ Cacbonát trong biển. Ngoài cách biểu diễn trên người ta còn biểu diễn trị số pH tại 0°C (ký hiệu pH_o). Biểu diễn ở dạng pH_o đã loại trừ ảnh hưởng của nhiệt độ và bởi thế nó hoàn toàn phản ánh sự thay đổi tỷ lệ của khí CO_2 hòa tan và các dạng dẫn xuất của axit Cacbonic (HCO_3^-, CO_3^{-2}).

$$pH_o = pH + \beta T_w \quad (3.2)$$

Trong đó β là hệ số nhiệt độ của sự thay đổi pH khi quy chuyển về 0°C. Giá trị β được tính sẵn theo các trị số pH tính từ công thức (3.1) và cho thành bảng (bảng 3.6)

Bảng 3.6: Giá trị hệ số β khi quy chuyển về pH_o

pH	7.6	7.7	7.8	7.9	8.0	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6
$\beta(10^{-4})$	86	90	93	96	100	103	106	110	113	116	120

Ví dụ:

- Độ muối của mẫu nước là 26‰. Nhiệt độ in situ của mẫu là T_w=25°C, nhiệt độ tại thời điểm so mầu của bảng mầu là T_b=28°C, nhiệt độ của mẫu nước tại thời điểm phân tích là T_w'=26°C. Kết quả so màu là pH_{QT} = 8,10.

- Tra các bảng đã dẫn ứng với các thông tin trên ta có: ΔpH_S=-0,23; ΔpH_T=-0,05; $\alpha(T_b - T_w')$ =+0,02; $\gamma(T_w' - T_w)$=+0,01. Thay các giá trị này vào công thức (3.1) ta có trị số pH thực của mẫu nước là: pH= 7,85

https://tieulun.hopto.org

- Giá trị hệ số β (nội suy từ bảng 3.6) ứng với pH=7,85 là 0,00945. Theo công thức 3.2 ta có pH_s= 8,086.

3.1.6. Thứ tự công việc

Bước 1: Chuẩn bị các dụng cụ, thiết bị và hóa chất cần thiết.

Bước 2: Mắc ống cao su nhỏ vào máy lấy nước, tráng ống cao su và ống nghiệm lấy mẫu 2-3 lần bằng chính nước mẫu cần lấy.

Bước 3: Lấy mẫu

a) Cho vào ống nghiệm cần lấy mẫu một lượng chất chỉ thị mẫu đúng như chỉ dẫn ở hộp bảng chuẩn, sau đó lấy mẫu nước phân tích vào đến vạch mức. Nhất thiết không được để tia nước tạo thành các bọt khí trong ống nghiệm. Ngay lập tức đậy nút ống nghiệm lại để tránh sự xâm nhập của Cacbonic từ khí quyển vào mẫu.

b) Lấy tiếp nước phân tích vào một ống nghiệm khác và cắm vào đó một nhiệt biểu. Ống nghiệm có mẫu nước phân tích và ống nghiệm có nhiệt biểu luôn luôn được để cạnh nhau để chúng có cùng nhiệt độ.

c) Nếu mẫu có màu vàng tự nhiên thì phải lấy tiếp nước mẫu vào 2 ống nghiệm nữa (trường hợp này phải so màu trên Comparat).

Bước 4: Lắc đều ống nghiệm có mẫu và chất chỉ thị để hòa trộn. Lặp lại từ bước 2 cho mẫu tầng khác (nếu có). Chuyển tất cả đến nơi phân tích.

Bước 5: Cách so màu như đã mô tả ở phần quá trình xác định. Ghi giá trị pH tìm được và nhiệt độ in situ, nhiệt độ bảng màu, nhiệt độ mẫu lúc phân tích vào sổ quan trắc.

https://tieulun.hopto.org

Bước 6: Việc tính toán kết quả có thể thực hiện sau ngày làm việc. Kết quả tính phải có người thứ hai kiểm tra.

3.2. XÁC ĐỊNH ĐỘ KIỀM NƯỚC BIỂN

3.2.1. Giới thiệu chung

Nước biển và đại dương có khả năng trung hòa được một lượng nào đó axit thêm vào nó. Khả năng này do một số hợp phần mang tính bazơ tạo ra và người ta gọi khả năng đó là "độ kiềm" của nước biển. Khả năng nhận thêm Proton (H^+) của nước biển có được chính là do sự có mặt trong nước các anion của các axit yếu. Có thể biểu diễn định lượng độ kiềm chung của nước biển (ký hiệu Alk) như sau:

$$Alk = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{-2}] + [H_2BO_3^-] + [HSiO_3^-] +$$
$$[H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{-2}] + [HS^-] + ([OH^-]-[H^+])$$

Ở đây cần phân biệt rõ khái niệm *độ kiềm* với *tính chất môi trường kiềm* (yếu) của nước biển. Môi trường mang tính chất kiềm, trung tính hay axit được quyết định bởi nồng độ ion Hydro (pH), còn độ kiềm là tổng nồng độ các anion của các axit yếu có mặt trong nước biển.

Trong số các thành phần tạo nên độ kiềm chung của nước biển như trên, có ý nghĩa nhất chính là các anion HCO_3^-, CO_3^{-2} của axit Cacbonic (H_2CO_3) và anion $H_2BO_3^-$ của axit Boric (H_3BO_3) bởi chúng có hàm lượng lớn nhất. Các anion khác có hàm lượng không đáng kể nên thường bị bỏ qua, chỉ được tính đến trong một số trường hợp cần thiết. Do đó độ kiềm chung của nước biển được coi gần đúng là tổng của độ kiềm Cácbonat và độ kiềm Borac:

$$Alk = Alk_C + Alk_B$$

https://tieulun.hopto.org

Trong đó:

$Alk_C = [HCO_3^-] + 2 [CO_3^{-2}]$ là độ kiềm Cacbonat.

$Alk_B = [H_2BO_3^-]$ là độ kiềm Borac.

Về mặt định lượng, độ kiềm được xác định bằng số miligam đương lượng của các anion của các axit yếu (chủ yếu là của axit H_2CO_3 và H_3BO_3) có trong 1 lít nước biển (meq/l). Giá trị tuyệt đối của độ kiềm được đo bằng lượng axit mạnh (ví dụ HCl) cần thiết để thêm vào 1 lít mẫu nước biển cho tới khi pH của mẫu ổn định trong khoảng 5,5 đến 5,7.

Ngoài cách biểu diễn trị số tuyệt đối của độ kiềm như trên, người ta còn biểu diễn bằng trị số tương đối. Đó là các hệ số kiềm Alk/S (hệ số kiềm-muối) hoặc Alk/Cl (hệ số kiềm-Clo) hay Alk/SO_4 (hệ số kiềm-sunfat), trong đó S, Cl và SO_4 tương ứng là độ muối, độ Clo và hàm lượng ion Sunfat của nước biển.

Độ kiềm nước biển và đại dương khá ổn định do tính ổn định của các anion Cacbonat, nó thường chỉ dao động trong khoảng 2,0 đến 2,5 meq/l. Tương tự như vậy, hệ số kiềm cũng thường là hằng số đối với nước đại dương. Tuy nhiên, ở các vùng nước gần bờ, các vịnh kín, các vùng cửa sông... hệ số kiềm biến đổi trong giới hạn rất rộng (có thể từ vài nghìn đến hàng trăm nghìn). Ví dụ nước vịnh Taganôp của biển Azôp có hệ số kiềm-Clo biến đổi từ 4385 đến 134000.

Độ kiềm (hoặc các hệ số kiềm) của nước biển được sử dụng (cùng với pH) để tính toán các dạng tồn tại của axit Cacbonic trong nước biển. Ngoài ra độ kiềm còn được sử dụng trong các tính toán về cân bằng CO_2, cân bằng hệ Cacbonat, tính mức độ xáo trộn nước ở vùng gần bờ, cửa sông. Do tính ổn định cao của độ kiềm trong nước biển nên nó còn được sử dụng như một chỉ số của khối nước.

https://tieulun.hopto.org

3.2.2. Phương pháp xác định độ kiềm nước biển

Như trên đã nêu, giá trị tuyệt đối của độ kiềm nước biển được đo bằng lượng axit mạnh (ví dụ HCl) cần thiết để thêm vào 1 lít nước biển cho tới khi pH ổn định trong khoảng 5,5 đến 5,7. Bởi vậy, nguyên tắc của phương pháp xác định độ kiềm là chuẩn độ trực tiếp mẫu nước biển bằng dung dịch axit Clohydric (HCl) có nồng độ biết trước, khi đó phản ứng giữa HCl với các muối của các axit yếu trong mẫu nước sẽ xảy ra. Ví dụ đối với các muối của axit Cacbonic (kí hiệu các muối này là $RHCO_3$ trong đó R là cation kim loại nào đó), phản ứng xảy ra như sau:

$$RHCO_3 + HCl \rightarrow RCl + CO_2\uparrow + H_2O \quad (3.I)$$

Để phản ứng trên chỉ xảy ra một chiều, cần phải đuổi khí CO_2 mới được tạo thành ra khỏi chất lỏng đang bị chuẩn độ, nếu không, sự xuất hiện của nó trong hỗn hợp sẽ tạo thành axit Cacbonic và muối của axit này, sẽ làm tiêu hao thêm một lượng HCl nào đó. Để đuổi CO_2 ra khỏi chất lỏng, trong quá trình chuẩn độ mẫu nước người ta không ngừng thổi vào mẫu những luồng không khí không có CO_2. Thời điểm kết thúc quá trình chuẩn độ được nhận biết nhờ thuốc chỉ thị màu hỗn hợp (sẽ nói tới ở mục 3.2.4).

3.2.3. Dụng cụ và thiết bị

- Mirco Biuret dung tích 10ml, có độ chia 0,01ml. Biuret phải được kiểm định và có hồ sơ hiệu chỉnh kèm theo.

- Các Pipet 100 ml, 20 ml, 10 ml, 1 ml mỗi loại 1 chiếc, tất cả đều được kiểm định và có hiệu chỉnh kèm theo.

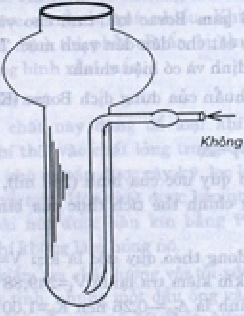
- Các bình định mức 1 l, 0.5 l, 0.25 l đã được kiểm định và hiệu chỉnh.

https://tieulun.hopto.org

- Bình chuẩn độ thể tích khoảng 30 ml có ống để thổi không khí không có CO_2 vào (hình 3.3).

- Các dụng cụ thông thường khác của phòng thí nghiệm.

Tất cả các bình đong, chai lọ... phải rửa cẩn thận và được sấy khô trước lúc làm việc. Nếu chai lọ sử dụng lần đầu thì sau khi rửa sạch phải nạp đầy nước cất và giữ nguyên hiện trạng từ 10-12 ngày để loại trừ hiện tượng hòa tan thủy tinh.



Hình 3.3: Bình chuẩn độ xác định độ kiềm nước biển

3.2.4. Hóa chất

Dung dịch chuẩn chính axit Clohydric (HCl) 0,1N

Dung dịch này được chuẩn bị từ 8,3 ml axit HCl đậm đặc (tỷ trọng 1,19) để hòa với nước cất thành 1 lít. Chỉ được cho axít vào nước mà không được làm ngược lại.

Dung dịch chuẩn làm việc axit Clohydric 0,02N

Dung dịch này được chuẩn bị từ 100 ml dung dịch chuẩn chính để hòa với nước cất thành 500 ml. Dung dịch chuẩn làm

https://tieulun.hopto.org

việc được bảo quản trong bình có tráng Parafin ở phía trong, có nút cao su kín. Khi làm việc cần thay nút cao su kín bằng nút cao su có 2 lỗ cắm, 1 lỗ cắm ống nối với Biuret và lỗ còn lại cắm ống thủy tinh bên trong có chứa vôi tôi xút.

Dung dịch muối Borac 0,02N ($Na_2B_4O_7.10\ H_2O$)

Dung dịch này còn được gọi là Bura, dùng để xác định hệ số hiệu chỉnh nồng độ của dung dịch HCl. Độ chính xác của việc xác định độ kiềm nước biển chủ yếu phụ thuộc vào Bura.

Lấy chính xác 0,9536 gam Borac kết tinh cho vào bình đong 250 ml, bổ xung nước cất cho đến đến vạch mức. Thể tích bình đong phải được kiểm định và có hiệu chỉnh.

Hệ số hiệu chỉnh độ chuẩn của dung dịch Borac (K_B) được tính theo công thức sau:

$$K_B = V/(V_1 + \Delta) \qquad (3.3)$$

Trong đó V là thể tích quy ước của bình (250 ml), V_1-thể tích thực của bình, Δ-hiệu chỉnh thể tích thực của bình theo nhiệt độ.

Ví dụ: Thể tích bình đong theo quy ước là loại V=250ml; thể tích thực của bình sau khi kiểm tra lại là V_1=249,88 ml; tại 25°C hiệu chỉnh thể tích bình là Δ_{25}=-0,26 nên K_B=1,0015. Tại 16°C có Δ_{16}=+0,16 nên K_B=0,9998.

Cần chú ý trước khi pha thành dung dịch, muối Borac phải được kết tinh lại ở nhiệt độ không quá 55°C, chỉ có điều kiện đó thì mới có tinh thể Borac ngậm 10 phân tử H_2O.

Thuốc chỉ thị màu hỗn hợp

Lấy 32 mg Metyl đỏ, khô trộn với 1,18 ml NaOH 0,1N trong chén mã não hoặc chén sứ. Sau khi nghiền kỹ hỗn hợp thành một thể thống nhất thì rửa chén bằng 80 ml rượu Etylic 96%, sau đó cho thêm vào hỗn hợp thu được 4,8ml cồn có chứa 0,1% Metylen xanh. Cồn có chứa 0,1% Metylen xanh được

https://tieulun.hopto.org

chuẩn bị bằng cách hòa 0,1g Metylen xanh khô với 100 ml rượu Etylic 96%.

Thuốc chỉ thị màu hỗn hợp phải trung tính, tức là phải có màu giữa xanh lá cây nhạt và nâu. Nếu thuốc có màu xanh lá cây nhạt, nghĩa là nó quá kiềm, ta phải nhỏ dung dịch HCl 0,1N vào đó cho đến màu qui định, nếu có màu nâu - quá axit, ta phải cho thêm dung dịch NaOH 0,1N vào nó.

Thuốc chỉ thị màu hỗn hợp rất hay bị mất phẩm chất nên không được chuẩn bị quá nhiều. Khi thấy có sự sai lệch (đổi màu, vẩn đục) thì phải chuẩn bị thuốc mới. Thuốc được bảo quản trong bình xẫm mầu.

Vôi tôi xút

Hóa chất này dùng để loại khí Cacbonic ra khỏi luồng không khí thổi vào chất lỏng trong quá trình chuẩn độ. Vôi tôi xút phải khô và cần được rây kỹ, lọc bụi để trở thành dạng bột, hạt nhỏ và mịn. Hóa chất được bảo quản trong bình có nút bấc, mặt ngoài nút được hàn kín bằng Parafin để hơi nước trong không khí không làm hỏng nó.

Để kiểm tra chất lượng vôi tôi xút, người ta cho nó vào một ống thủy tinh, nhúng một đầu ống vào nước Bari và thổi không khí qua đó trong vòng 5-10 phút. Nếu nước Bari không đổi màu thì chế phẩm tốt. Nước Bari được chuẩn bị từ 4 gam $Ba(OH)_2$ hòa với 100 ml nước cất không có CO_2 (là nước cất mới được đun sôi trong vòng nửa giờ). Nước Bari thu được phải trong suốt, nếu đục phải để lắng đọng và gạn lấy phần trong.

3.2.5. Lấy và bảo quản mẫu nước

Mẫu nước biển để xác định độ kiềm thường được lấy sau các mẫu xác định pH và Ôxy hòa tan. Bình đựng mẫu bằng thủy tinh màu xanh hay da cam (vì chúng ít bị ăn mòn), dung tích khoảng 300-500ml. Bình mẫu cần được ngâm liên tục nước biển cho đến lúc sử dụng và trước khi lấy mẫu nó phải được

https://tieulun.hopto.org

tráng 2-3 lần bằng chính nước mẫu cần lấy. Mẫu nước phải được lấy đầy bình để trong bình không còn không khí.

Sau khi lấy mẫu có thể tiến hành xác định độ kiềm ngay. Trường hợp không phân tích ngay được thì có thể giữ mẫu trong một khoảng thời gian nào đó với điều kiện nước mẫu không bay hơi mất và không có sự trao đổi CO_2 giữa mẫu với khí quyển. Muốn vậy, nút bình phải kín và phải được phủ bằng Parafin. Mặt khác, để tránh làm biến đổi hàm lượng CO_2 trong mẫu do các quá trình sinh hóa học, cần phải bảo quản mẫu nơi tối và nhiệt độ thấp.

3.2.6. Quá trình xác định

Xác lập độ chuẩn thực của axit Clohydric

Tráng 2 lần Micro Biuret bằng chính dung dịch chuẩn làm việc HCl 0,02N đã chuẩn bị, sau đó nạp dung dịch vào đầy Biuret.

Dùng Pipet đã kiểm định (tốt nhất là loại tự động) lấy thật chính xác 10 ml dung dịch 0,02N Bura ($Na_2B_4O_7$) cho vào bình chuẩn độ (hình 3.3), cho thêm vào đó 8 giọt chỉ thị màu hỗn hợp.

Thổi không khí không có CO_2 vào đó trong vòng 5 phút, sau đó chuẩn độ hỗn hợp bằng dung dịch HCl từ Biuret trong khi không ngừng thổi không khí không có CO_2 vào. Quá trình chuẩn độ chỉ dừng lại khi chất lỏng có màu hồng nhạt và màu không mất đi trong vòng 2-3 phút.

Toàn bộ công việc trên được làm từ 2-3 lần. Nếu số đọc trên Biuret sau mỗi lần chuẩn độ không khác nhau quá 0,05 ml thì số đọc trung bình được sử dụng để tính toán kết quả. Hệ số hiệu chỉnh độ chuẩn của dung dịch axit Clohydric (K_{HCl}) được tính theo công thức sau:

$$K_{HCl} = V_a.K_B/(a + \Delta) \qquad (3.4)$$

Trong đó, K_B là hệ số hiệu chỉnh độ chuẩn của dung dịch Bura; V_a - thể tích thực của Pipet lấy dung dịch Bura (đã có

https://tieulun.hopto.org

hiệu chỉnh); a - số đọc trung bình trên Micro Biuret và Δ -hiệu chỉnh Biuret ứng với số đọc này.

Ví dụ:

Thể tích của Pipet để lấy dung dịch Bura là 10ml, hiệu chỉnh Pipet là -0,04 vậy thể tích thực của nó là V_a=9,96 ml. Hệ số hiệu chỉnh độ chuẩn của dung dịch Bura là K_B=1,0022, số đọc trung bình trên Biuret là 9,982 và hiệu chỉnh số đọc là +0,012. Thay các giá trị trên vào (3.4) ta có K_{HCl}=0,9988. Độ chuẩn dung dịch chuẩn làm việc HCl theo quy ước là 0,02, vậy độ chuẩn thực của nó là N_{HCl}= 0,02 . 0,9988 = 0,01998.

Xác định độ kiềm của mẫu nước biển

Mẫu nước được đem vào phòng thí nghiệm một thời gian cần thiết để nó có cùng nhiệt độ của phòng. Trước hết nạp dung dịch chuẩn HCl đã được kiểm tra vào đầy Biuret. Tiếp theo, dùng Pipet tự động đã kiểm định lấy 20 ml mẫu nước cho vào bình chuẩn độ đã rửa sạch và sấy khô (phải tráng Pipet bằng chính nước mẫu), cho thêm vào đó 8 giọt chỉ thị màu hỗn hợp và thổi không khí không có CO_2 vào trong vòng 5 phút.

Tiếp đó chuẩn độ mẫu nước bằng dung dịch HCl từ Biuret trong khi không ngừng thổi không khí không có CO_2 vào. Lúc đầu có thể mở cả van cho dung dịch HCl chảy nhanh, sau cho chảy chậm dần và cuối cùng chảy từng giọt hoặc nửa giọt một. Việc chuẩn độ chỉ ngừng lại khi chất lỏng có màu hồng nhạt và ổn định trong vòng 3 phút. Ghi kết quả chuẩn độ vào sổ.

Chú ý: khi xác lập độ chuẩn của HCl bằng ánh sáng nào thì khi xác định độ kiềm của mẫu nước cũng phải dùng ánh sáng đó.

3.2.7. Tính toán kết quả

Tính trị số độ kiềm chung

Trị số độ kiềm chung của nước biển (Alk) biểu diễn bằng miligam đương lượng trong 1 lít nước biển được tính theo công thức sau:

https://tieulun.hopto.org

$$Alk(meq/l) = \frac{(a + \Delta_1).N.K_{HCl}.1000}{V + \Delta_2} \quad (3.5)$$

Trong đó a là số đọc trên Biuret khi chuẩn độ mẫu nước và Δ_1 là hiệu chỉnh của số đọc này; N - độ chuẩn quy ước của dung dịch chuẩn làm việc HCl (0,02); K_{HCl} -hệ số hiệu chỉnh độ chuẩn; V- thể tích mẫu nước lấy để phân tích và Δ_2 là hiệu chỉnh Pipet lấy mẫu nước.

Tính trị số độ kiềm Cacbonat và độ kiềm Borac

Độ kiềm Cacbonat Alk_C được tính gần đúng theo công thức:

$$Alk_C = Alk - Alk_B \quad (3.6)$$

Trong đó Alk_B là độ kiềm Borac. Năm 1955, Havây đã thiết lập được mối quan hệ giữa độ kiềm Borac với độ Clo (Cl‰) và hoạt độ của ion Hydrro trong nước biển, như sau:

$$Alk_B = \frac{2,2.10^{-5}.Cl‰}{1 + a(H^+)/K_B^{'}} \quad (3.7)$$

Trong đó, $a(H^+)$ là hoạt độ ion Hydro, được tính thông qua trị số pH của nước biển (thực tế, khi xác định pH bằng phương pháp so màu hay đo điện, ta chỉ xác định được nồng độ của các ion Hydro hoạt động); $K_B^{'}$ - hằng số nồng độ bậc một của axit Boric trong nước biển (về hằng số nồng độ sẽ được giải thích rõ ở mục 3.3 chương này).

Ở đây chỉ tính đến hằng số nồng độ bậc một vì các hằng số phân ly bậc 2 và bậc 3 của axit Boric nhỏ không đáng kể. Trong các bảng hải dương chuyên dụng hiện nay (bảng 3.7) có đưa ra các giá trị hằng số nồng độ $K_B^{'}$ ứng với điều kiện nhiệt-muối khác nhau.

https://tieulun.hopto.org

Bảng 3.7: Giá trị hằng số nồng độ bậc một ($K_B'.10^8$) của axit Boric trong nước biển (trích từ bảng Hải dương)

Độ Clo ‰	T=5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C
16	0.112	0.129	0.144	0.158	0.174	0.191
17	0.117	0.132	0.148	0.166	0.182	0.200
18	0.123	0.138	0.155	0.174	0.191	0.204
19	0.126	0.141	0.158	0.178	0.195	0.214
20	0.132	0.148	0.166	0.182	0.204	0.224
21	0.135	0.151	0.170	0.191	0.209	0.229
25	0.158	0.178	0.200	0.219	0.240	0.257

3.2.8. Thứ tự công việc

Bước 1: Chuẩn bị mọi dụng cụ cần thiết.

Bước 2: Xác lập độ chuẩn thực của dung dịch chuẩn làm việc HCl.

a- Tráng Biuret bằng dung dịch chuẩn làm việc HCl đã pha chế, sau đó nạp dung dịch này vào đầy Biuret.

b- Tráng Pipet bằng dung dịch chuẩn Borac 0,02N đã kiểm định và dùng nó để lấy 10 ml dung dịch này cho vào bình chuẩn độ, cho thêm vào đó 8 giọt chỉ thị màu.

c- Thổi không khí không có CO_2 vào bình trong 5 phút. Sau đó chuẩn độ hỗn hợp bằng dung dịch HCl trong khi không ngừng thổi không khí không có CO_2 vào bình. Khi chất lỏng có màu hồng nhạt thì tạm ngừng chuẩn độ.

d- Theo dõi màu của chất lỏng trong 3 phút trong khi vẫn thổi không khí không có CO_2 vào đó. Nếu màu biến mất thì tiếp tục chuẩn độ thật cẩn thận cho đến khi màu ổn định (cần chú ý là từ lúc bắt đầu đến lúc thực sự kết thúc phải không ngừng thổi không khí không có CO_2 vào).

https://tieulun.hopto.org

e- Ghi số đọc rồi làm lại lần thứ 2 để lấy số đọc trung bình, sau đó tính toán hệ số hiệu chỉnh.

Bước 3: Chuẩn độ mẫu nước biển.

a- Nạp dung dịch chuẩn HCl đã kiểm tra vào dây Biuret.

b- Tráng Pipet bằng nước mẫu và dùng nó lấy 20 ml mẫu cho vào bình chuẩn độ (bình chuẩn độ trước đó phải được rửa sạch và sấy khô), cho tiếp vào đó 8 giọt chỉ thị màu. Thổi không khí không có CO_2 vào đó trong vòng 5 phút.

c- Chuẩn độ hỗn hợp bằng dung dịch HCl trong khi không ngừng thổi không khí không có CO_2 vào. Quá trình tiếp tục như khi xác lập độ chuẩn thực của dung dịch HCl.

d- Ghi số đọc trên Biuret vào sổ.

Bước 4: Việc tính toán kết quả có thể thực hiện sau ngày làm việc. Kết quả tính phải được người thứ hai kiểm tra.

3.3. TÍNH TOÁN CÁC THÀNH PHẦN HỆ CACBONAT TRONG BIỂN

3.3.1. Giới thiệu chung

Các hợp phần vô cơ của Cacbon tồn tại trong nước biển dưới dạng khí Cacbonic (CO_2), axit Cacbonic (H_2CO_3) và các dẫn xuất phân ly của nó (HCO_3^-, CO_3^{-2}). Các tiểu phần này liên hệ tương hỗ với nhau trong mối cân bằng động và cùng nhau tạo thành hệ cacbonat. Quan điểm hiện đại cho rằng đại dương là một hệ động lực hở phức tạp và thống nhất, trong đó bao gồm nhiều hệ thành phần mà hệ cacbonat là một trong các hệ thành phần phức tạp nhất. Nồng độ tổng cộng các hợp phần của hệ cácbonat (ký hiệu $\sum C$) được biểu diễn dưới dạng:

$$\sum C = [CO_2] + [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{-2}]$$

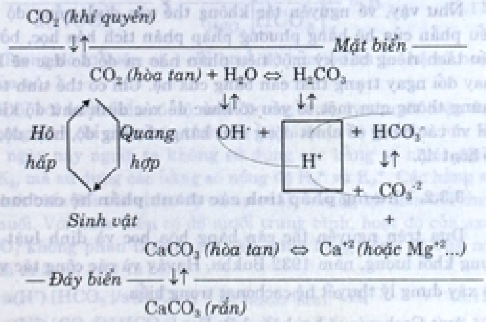
Đại lượng $\sum C$ tỷ lệ với độ muối nước biển, song mối quan hệ này không chặt chẽ lắm, nhất là ở những vùng có độ muối

https://tieulun.hopto.org

thấp. Đối với nước đại dương có độ muối cao và nhiệt độ 8÷12°C, khi áp suất khí CO_2 hòa tan trong nước cân bằng với áp suất riêng của khí CO_2 trong khí quyển và có giá trị P_{CO_2}=(270÷320)10^{-6}at, thì mối quan hệ của ∑C với độ Clo nước biển (theo Buch K.) được biểu diễn gần đúng là:

$$\sum C = 0{,}108\ Cl‰\ \ (\pm 1{,}5\%)\ mM/l$$

Như đã đề cập đến ở các mục 3.1 và 3.2 chương này, khí CO_2 hòa tan, ion Hydro và độ kiềm là các thành phần có liên quan trực tiếp tới hệ cacbonat. Nhìn tổng quát hơn nữa, hệ cacbonat của biển còn có quan hệ trực tiếp và có vai trò rất quan trọng trong cả ba quá trình tương tác: thủy quyển-khí quyển, thủy quyển-thạch quyển và thủy quyển-sinh quyển. Bởi vậy nghiên cứu hệ cacbonat của biển rất có ý nghĩa đối với nhiều lĩnh vực khoa học như: lịch sử trái đất, lịch sử khí quyển, lịch sử sinh quyển, địa chất học, địa hóa học, khí tượng học... Bức tranh tổng quát về mối cân bằng động của hệ cacbonat trong biển được mô tả trên hình 3.4.



Hình 3.4: Sơ đồ hệ cacbonat trong biển

https://tieulun.hopto.org

Trong mối cân bằng động, các tiểu phần của hệ cacbonat liên hệ tương hỗ với nhau và chuyển hóa cho nhau. Bất cứ một sự biến đổi dù nhỏ của một tiểu phần nào cũng kéo theo sự biến đổi của các tiểu phần khác và làm cho hệ chuyển sang trạng thái cân bằng mới.

Sơ đồ trên còn chỉ rõ sự cân bằng giữa áp suất khí CO_2 trong khí quyển và trong nước đã duy trì nồng độ tất cả các hợp phần của hệ cacbonat trong những giới hạn nhất định. Trong các giới hạn đó, đối với mỗi trường hợp cụ thể, nồng độ các tiểu phần trước hết được xác định bởi tương quan giữa quá trình sản sinh và tiêu thụ CO_2. Ví dụ, giảm nồng độ CO_2 xuống không nhiều lắm (thường xảy ra trong quá trình quang hợp ở lớp nước tầng trên) thì một phần ion hydrocacbonat sẽ chuyển sang ion cacbonat và pH sẽ tăng. Ngược lại, ở các lớp nước sâu và gần đáy nồng độ CO_2 có thể tăng cao do qúa trình phân hủy chất hữu cơ, đã làm chuyển gần hết ion cacbonat sang hydrocacbonat và pH giảm.

Như vậy, về nguyên tắc không thể xác định nồng độ các tiểu phần của hệ bằng phương pháp phân tích hóa học, bởi vì nếu tách riêng bất kỳ một tiểu phần nào ra để đo đạc sẽ làm thay đổi ngay trạng thái cân bằng của hệ. Chỉ có thể tính toán chúng thông qua một số yếu tố khác dễ xác định như độ kiềm, pH và các hằng số nhiệt động như hằng số nồng độ, hoạt độ, hệ số hoạt độ.

3.3.2. Phương pháp tính các thành phần hệ cacbonat

Dựa trên nguyên tắc cân bằng hóa học và định luật tác dụng khối lượng, năm 1932 Bukhơ, Havây và các cộng tác viên đã xây dựng lý thuyết hệ cacbonat trong biển.

Axit Cacbonic có hai bậc phân li:

https://tieulun.hopto.org

$$H_2CO_3 \Longleftrightarrow H^+ + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- \Longleftrightarrow H^+ + CO_3^{-2}$$

Theo định luật tác dụng khối lượng, ở nhiệt độ 22°C và áp suất 760 mmHg, ta có:

$$[H^+].[HCO_3^-]/[H_2CO_3] = K_1 = 4.10^{-7} \quad (3.8)$$

$$[H^+].[CO_3^{-2}]/[HCO_3^-] = K_2 = 4,2.10^{-11} \quad (3.9)$$

Ở đây K_1 và K_2 là hằng số cân bằng nhiệt động của axit Cacbonit (hằng số phân ly bậc 1 và bậc 2), phụ thuộc vào nhiệt độ và áp suất, các ký hiệu móc vuông ([..]) chỉ nồng độ các tiểu phần. Đối với nước biển, do có nhiều thành phần ion trong nó nên trong công thức (3.8), (3.9) phải thay nồng độ các tiểu phần bằng hoạt độ của nó. Do đó:

$$\frac{a(H^+).a(HCO_3^-)}{a(H_2CO_3)} = \frac{a(H^+)f_{HCO_3}\left[HCO_3^-\right]}{f_{H_2CO_3}\left[H_2CO_3\right]} = K_1 \quad (3.10)$$

$$\frac{a(H^+).a(CO_3^{-2})}{a(HCO_3^-)} = \frac{a(H^+)f_{CO_3}\left[CO_3^{-2}\right]}{f_{HCO_3}\left[HCO_3^-\right]} = K_2 \quad (3.11)$$

Trong đó kí hiệu a(..) chỉ hoạt độ của ion và f - hệ số hoạt độ của nó.

Đối với nước biển có độ muối trung bình, lý thuyết hiện đại về dung dịch chỉ cho phép tính các hệ số hoạt độ theo lực ion. Vì vậy, ngày nay người ta không sử dụng các hằng số nhiệt động K_1, K_2, mà sử dụng các hằng số nồng độ K_1^* và K_2^*. Các hằng số này bất biến đối với nhiệt độ và áp suất, nhưng lại biến đổi theo độ muối. Với nước biển có độ muối trung bình, hoạt độ của axit H_2CO_3 không phân li được coi gần đúng bằng nồng độ của nó. Do đó từ 3.10, 3.11 ta có:

$$a(H^+).[HCO_3^-]/a(H_2CO_3) = K_1.f_{H2CO3}/f_{HCO3} = K_1^* \quad (3.12)$$

$$a(H^+).[CO_3^{-2}]/[HCO_3^-] = K_2.f_{HCO3}/f_{CO3} = K_2^* \quad (3.13)$$

https://tieulun.hopto.org

Dựa vào các hằng số nồng độ K_1^* và K_2^* đã khắc phục được việc sử dụng các hệ số hoạt độ f, thực ra chúng đã được tính tới trong khi xác định chính các hằng số này bằng thực nghiệm (tương tự như khi xác định pH ta chỉ xác định được nồng độ của các ion Hydro hoạt động). Để việc sử dụng được thuận lợi, người ta thường biểu diễn hằng số nồng độ qua logarit âm của nó:

$$pK_1^* = -\lg(K_1^*) \quad \text{và} \quad pK_2^* = -\lg(K_2^*)$$

Buch K. đã thiết lập được mối liên hệ giữa pK_1^*, pK_2^* với độ Clo của nước biển tại nhiệt độ 20°C và các số hiệu chỉnh cho nó dưới ảnh hưởng của áp suất thủy tĩnh thông qua độ sâu H:

$$pK_1^* = 6,47 - 0,188\,(Cl‰)^{1/3} \quad ; \quad \Delta pK_1^* = -0,48.10^{-4}H$$

$$pK_2^* = 10,38 - 0,510\,(Cl‰)^{1/3} \quad ; \quad \Delta pK_2^* = -0,18.10^{-4}H$$

Giá trị K_1^* và K_2^* đối với nước đại dương có độ Clo 15-20‰ và nhiệt độ khác nhau được tính trước và cho trong các bảng hải dương chuyên dụng (bảng 3.8).

Như vậy trong hai phương trình 3.12 và 3.13 có chứa 3 ẩn số là $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{-2}]$ và $a(H_2CO_3)$. Để tính được chúng cần sử dụng phương trình thứ ba, đó là công thức độ kiềm Cacbonat đã được nói tới ở mục 3.2 chương này.

$$Alk_C = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{-2}] \qquad (3.14)$$

Giải hệ 3 phương trình 3.12, 3.13 và 3.14 ta có:

$$[HCO_3^-] = Alk_C/[1+(2K_2^*/aH^+)] \text{ (mg-ion/l)} \qquad (3.15)$$

$$[CO_3^{-2}] = Alk_C/[2+(aH^+/K_2^*)] \text{ (mg-ion/l)} \qquad (3.16)$$

$$[H_2CO_3] = aH^+.AlK_c/[K_1^* + 2K_1^*K_2^*/aH^+] \qquad (3.17)$$

Riêng đối với $[CO_2]$ được xác định như sau:

Vì $CO_2 + H_2O \Leftrightarrow H_2CO_3$ nên $a(H_2CO_3)=a(H_2O).a(CO_2)$. Biết rằng $a(H_2O)=1-0,000969Cl‰$ và $a(CO_2) = pCO_2.\alpha_o$, trong đó pCO_2 là áp suất riêng của khí CO_2 (giá trị cần tính) còn α_o là độ hòa tan của CO_2 trong nước cất (cho sẵn trong các bảng hải dương chuyên dụng). Do đó:

https://tieulun.hopto.org

$$pCO_2(at) = \frac{Alk_C.10^{-1}.a(H^+)}{K_1^*.\alpha_o.a(H_2O)(1+2K_2^*/a(H^+))} \qquad (3.18)$$

***Bảng 3.8:* Giá trị hằng số nồng độ K_1^* và K_2^* của axit Cacbonic trong nước biển (trích từ bảng Hải dương)**

Cl ‰	Nhiệt độ (°C)										
	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30
	K_1^* (10^{-6})										
15	0.74	0.77	0.80	0.83	0.86	0.89	0.92	0.95	0.97	0.99	1.01
16	0.75	0.78	0.81	0.84	0.87	0.91	0.93	0.96	0.99	1.01	1.03
17	0.76	0.79	0.82	0.86	0.89	0.92	0.95	0.98	1.00	1.02	1.05
18	0.77	0.81	0.84	0.87	0.90	0.93	0.97	0.99	1.02	1.04	1.06
19	0.79	0.82	0.85	0.88	0.92	0.95	0.98	1.03	1.05	1.06	1.08
20	0.80	0.83	0.87	0.90	0.93	0.97	1.00	1.04	1.06	1.07	1.10
	K_2^* (10^{-9})										
15	0.60	0.63	0.66	0.69	0.73	0.76	0.79	0.83	0.86	0.90	0.93
16	0.63	0.67	0.71	0.74	0.78	0.81	0.85	0.88	0.92	0.96	0.99
17	0.67	0.71	0.74	0.78	0.83	0.86	0.90	0.93	0.97	1.01	1.05
18	0.71	0.75	0.79	0.83	0.87	0.91	0.95	0.99	1.03	1.07	1.11
19	0.75	0.79	0.83	0.88	0.92	0.96	1.01	1.05	1.10	1.14	1.18
20	0.80	0.84	0.89	0.93	0.98	1.02	1.07	1.12	1.16	1.21	1.26

Có thể chuyển pCO_2 với thứ nguyên atmotphe tính được từ (3.17) thành nồng độ CO_2 với thứ nguyên Mol/l (phân tử gam) hay ml/l tùy thuộc thứ nguyên của α_S, theo công thức:

$$CO_2 = pCO_2 . \alpha_S \qquad (3.19)$$

https://tieulun.hopto.org

Ở đây α_s là độ hòa tan của khí CO_2 trong nước biển ứng với áp suất riêng của nó trong khí quyển bằng 1 at. Giá trị α_s cũng được tính trước và cho sẵn trong các bảng hải dương.

Việc tính toán có thể đơn giản hơn nếu viết 3.18 dưới dạng

$$pCO_2 = Alk_C.\phi \qquad (3.20)$$

Trong đó ϕ là hệ số nhân, bao gồm tất cả các đại lượng biến đổi trong 3.18, trừ Alk_C. Giá trị của ϕ phụ thuộc vào độ Clo, nhiệt độ, pH, và chưa tính tới ảnh hưởng của áp suất thủy tĩnh, cũng được tính trước và cho trong các bảng hải dương.

Dựa theo các công thức 3.15, 3.16 và 3.17 đã tính được nồng độ các hợp phần của hệ cacbonat nước biển phụ thuộc vào nhiệt độ, độ muối, độ kiềm và pH. Kết quả cho ở bảng 3.9.

***Bảng 3.9:* Nồng độ các hợp phần của hệ cacbonat nước biển khi $pCO_2 = 3.10^{-4}$ at**

S	T	Độ kiềm		pH	$[H_2CO_3 + CO_2]$		$[HCO_3]$		$[CO_3^{-2}]$	
‰	°C	Alk	Alk_C		mg/l	mM/l	mg/l	mM/l	mg/l	mM/l
35	20	2.38	2.28	8.20	0.228	0.0102	1.740	1.740	0.540	0.270
35	0	2.38	2.28	8.15	0.423	0.0190	1.970	1.970	0.306	0.153
30	20	2,05	1.97	8.17	0.233	0.0104	1.585	1.585	0.380	0.190

Từ bảng 3.9 thấy rằng trong mọi trường hợp, hợp phần HCO_3^- luôn luôn chiếm ưu thế và hợp phần $(H_2CO_3+CO_2)$ có nồng độ bé nhất. Tuy nồng độ $(H_2CO_3+CO_2)$ nhỏ bé nhưng nó lại là nhân tố cơ bản ảnh hưởng đến trạng thái cân bằng của hệ cacbonat trong biển. Điều này đã được thể hiện rõ trên sơ đồ hệ cacbonat hình 3.4.

https://tieulun.hopto.org

Chương 4

XÁC ĐỊNH CÁC HỢP PHẦN DINH DƯỠNG VÔ CƠ VÀ CÁC CHẤT HỮU CƠ TRONG NƯỚC BIỂN

4.1. Ý NGHĨA VÀ NGUYÊN TẮC CHUNG PHƯƠNG PHÁP SO MÀU XÁC ĐỊNH CÁC HỢP PHẦN DINH DƯỠNG VÔ CƠ TRONG NƯỚC BIỂN

4.1.1. Ý nghĩa

Theo cách gọi, các chất dinh dưỡng vô cơ trong biển bao gồm rất nhiều nguyên tố cần thiết đối với đời sống sinh vật, như H, C, O, P, N, Si, S, Mg, Ca, K... Tuy nhiên trong mọi trường hợp, 3 nguyên tố P, N, Si bao giờ cũng là không thể thiếu được đối với sự sống.

Các hợp chất vô cơ của Phôtpho, Nitơ, Silic tồn tại trong nước biển với nồng độ rất nhỏ và rất hay biến đổi theo cả không gian và thời gian. Sự biến đổi của chúng phụ thuộc chặt chẽ vào quá trình quang hợp, bởi trong quá trình này thực vật phải sử dụng các chất dinh dưỡng vô cơ để tổng hợp nên chất hữu cơ đầu tiên trong biển.

Phôtpho dinh dưỡng vô cơ tồn tại trong nước biển dưới dạng axit Phôtphoric (H_3PO_4) cùng các dẫn xuất phân ly của nó ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{-2}, PO_4^{-3}), gọi chung là các Phôtphat. Trong nước biển, axit Photphoric có thể kết hợp với một vài phân tử nước để tạo nên những phân tử phức tạp hơn, chủ yếu là dạng

https://tieulun.hopto.org

$H_3PO_4.2H_2O$. Nồng độ tổng cộng các Phôtphat trong nước biển có thể biến đổi từ 0-100 mgP/m^3.

Nitơ dinh dưỡng vô cơ trong nước biển tồn tại ở các dạng liên kết khoáng. Đó là Amôni (NH_4^+), Nitrit (NO_2^-) và Nitrat (NO_3^-). Trong 3 dạng liên kết khoáng này thì Amôni là dạng đầu tiên và Nitrat là dạng cuối cùng của quá trình tái sinh Nitơ vô cơ trong biển. Nhu cầu Nitơ vô cơ của quá trình quang hợp trong biển cũng giảm dần từ NO_3^- đến NH_4^+. Nồng độ tổng cộng Nitơ vô cơ trong biển dao động trong khoảng 0-500 mgN/m^3.

Silic dinh dưỡng vô cơ tồn tại trong nước biển ở dạng axit Silisic (H_2SiO_3) và các dẫn suất phân ly của nó ($HSiO_3^-$, SiO_3^{-2}), gọi chung là các Silicat. Trong nước biển, axit Silisic có khả năng tạo thành những phần tử phức tạp hơn nhờ kết hợp với một số phân tử nước và tồn tại ở dạng $mSiO_2.nH_2O$, trong đó nhiều nhất là dạng Metasilisic $(H_2SiO_3)_n$. So với các hợp phần dinh dưỡng khác, Silic vô cơ tồn tại trong nước biển với nồng độ cao hơn (bậc nồng độ có thể tới 10^3-10^4 mgSi/m^3) do độ hòa tan trong nước của nó khá cao và do nó có nguồn dự trữ dồi dào từ lục địa.

Nghiên cứu các hợp chất dinh dưỡng vô cơ trong nước biển rất có ý nghĩa đối với các nghiên cứu hóa học biển, sinh học biển và môi trường. Các nghiên cứu về quá trình sản xuất sơ cấp trong biển đã chỉ ra rằng, nhu cầu sử dụng Cacbon, Silic, Nitơ và Phôtpho vô cơ trong quang hợp của thực vật nổi (Phytoplankton) có tỷ lệ (tính theo khối lượng) là C:Si:N:P = 42:28:7:1, lớn hơn nhiều so với tỷ lệ tồn tại tự nhiên của chúng trong nước biển. Chính vì vậy, 3 nguyên tố P, N, Si, nhất là P và N được coi là chỉ tiêu giới hạn quang hợp trong biển. Việc sử dụng các chất dinh dưỡng vô cơ trong quang hợp của thực vật biển để tạo nên sản phẩm sơ cấp là khâu quan trọng bậc nhất trong chu trình chuyển hóa vật chất và năng lượng trong hệ sinh thái biển.

https://tieulun.hopto.org

4.1.2. Nguyên tắc chung phương pháp so màu xác định các hợp phần dinh dưỡng vô cơ trong biển

Cho đến nay, phương pháp so mầu vẫn đang được sử dụng rộng rãi để xác định các hợp phần dinh dưỡng vô cơ P, N, Si trong nước biển. Phương pháp này dựa trên tính chất của một số dung dịch có khả năng tạo thành hỗn hợp nhuộm màu khi cho chúng tác dụng với những hóa chất đặc trưng. Màu của hỗn hợp có thể hiện lên rất rõ ngay cả trong trường hợp nồng độ chất tan trong dung dịch rất nhỏ. Hiển nhiên, cường độ màu của hỗn hợp tỷ lệ với nồng độ chất tan và độ dày lớp dung dịch.

Với nguyên tắc so sánh màu của dung dịch cần xác định nồng độ với màu của cùng loại dung dịch ấy nhưng đã biết trước nồng độ, ta có thể tìm được nồng độ dung dịch cần xác định. Dung dịch đã biết trước nồng độ được gọi là dung dịch chuẩn, hay đơn giản hơn gọi là "chuẩn".

Phương pháp so màu bằng mắt

Trong cách so màu bằng mắt, thủ thuật cân bằng màu là quan trọng nhất. Biết rằng, khi cường độ màu của hai dung dịch cùng loại cần so sánh đã ở trạng thái cân bằng thì nồng độ và chiều dày lớp dung dịch của chúng có quan hệ sau đây:

$$C_1/C_2 = h_2/h_1 \quad (4.1)$$

Trong đó C_1, C_2 và h_1, h_2 tương ứng là nồng độ và chiều dày các dung dịch 1 và 2.

Từ đó thấy rằng, khi so màu hai dung dịch cùng loại, cùng màu nhưng cường độ màu khác nhau, chỉ cần thay đổi cột chiều cao của chỉ một dung dịch bằng cách thêm vào hoặc bớt đi một lượng thích hợp, ta sẽ có trạng thái cân bằng màu.

https://tieulun.hopto.org

Độ chính xác của phương pháp so màu bằng mắt có liên quan với các yếu tố sau:

- Trạng thái mắt của người phân tích. Điều này phụ thuộc rất nhiều vào kinh nghiệm của phân tích viên.

- Ảnh hưởng của nồng độ các dung dịch: Công thức 4.1 chỉ đúng khi tỷ số h_2/h_1 khá gần đơn vị, nghĩa là C_1 và C_2 không khác nhau nhiều lắm. Nếu tỷ số trên khác xa đơn vị thì việc so màu không có ý nghĩa. Bởi vậy, cách khắc phục tốt nhất là phải có nhiều dung dịch chuẩn với nồng độ khác nhau, để có thể lựa chọn dễ dàng dung dịch chuẩn có màu gần nhất với màu dung dịch cần phân tích. Kinh nghiệm phân tích cho thấy tương quan chiều cao của các cột dung dịch ở trạng thái cân bằng màu chỉ được phép nằm trong giới hạn 1: 0,7 (hoặc 0,6).

- Ngoài ra, độ chính xác của phương pháp còn phụ thuộc vào độ sạch của hóa chất, độ muối trong mẫu nước phân tích, nhiệt độ và ánh sáng môi trường nơi làm việc, khoảng thời gian từ lúc thu mẫu đến lúc phân tích, khoảng thời gian phân tích... Những nhân tố này đều có ảnh hưởng đến màu sắc và cường độ màu của các dung dịch chuẩn và mẫu nước. Đương nhiên có thể khắc phục được những ảnh hưởng này bằng cách làm sạch hóa chất, tăng độ muối của dung dịch chuẩn, khống chế nhiệt độ và ánh sáng nơi làm việc, không nên lưu mẫu quá lâu, các thao tác phải nhanh chóng và chính xác...

Sử dụng các thiết bị hiện đại trong phương pháp so màu

Thay cho việc so màu bằng mắt, người ta đã chế tạo những máy và thiết bị so màu (như máy so màu quang điện, phổ quang kế...). So màu bằng các thiết bị so màu là khách quan và đạt độ chính xác cao, nhưng lại cần các máy móc tinh vi, hiện đại và đắt tiền. Do vậy cách này chỉ tiện lợi khi làm việc trên bờ, trong phòng thí nghiệm hoặc trên các tàu nghiên cứu lớn. Chi tiết về phương pháp so màu bằng máy so màu sẽ được nói tới ở mục 4.6 chương này.

https://tieulun.hopto.org

4.2. XÁC ĐỊNH PHÔTPHÁT TRONG NƯỚC BIỂN

4.2.1 Phương pháp xác định

Như đã nói ở mục 4.1.1, trong môi trường nước biển axit Phôtphoric và axit Silisic có thể chuyển thành những dạng phức tạp hơn nhờ kết hợp với một vài phân tử nước:

$$H_3PO_4 + 2H_2O = H_7PO_6$$

$$H_2SiO_3 + 3H_2O = H_8SiO_6$$

Trong dung dịch loãng, những hợp chất phức tạp này nếu được tác dụng với Amoni Molipdat sẽ tạo ra các axit dị đa (gọi là Heteropolyaxit) nhuộm màu rất mạnh. Cụ thể là, Amoni Molipdat khi tác dụng với H_7PO_6 sẽ cho Heteropolyaxitphôtphoric $\{H_7P(Mo_2O_7)_6\}$, khi tác dụng với H_8SiO_6 sẽ cho Heteropolyaxitsilisic $\{H_8Si(Mo_2O_7)_6\}$. Trong các Heteropolyaxit này, gốc $(Mo_2O_7)^{-2}$ đã thay thế hoàn toàn Ôxy ở các axit tương ứng H_7PO_6 và H_8SiO_6.

Các Heteropoliaxyt kể trên nhuộm màu vàng rất mạnh và có thể dùng màu này làm cơ sở so màu với các dung dịch chuẩn cùng loại để xác định Phôtphát và Silicat. Nhưng vì nước biển luôn có mặt đồng thời cả hai hợp phần Phôtphat và Silicat nên nếu chỉ dùng màu vàng để so màu thì ta chỉ biết được tổng nồng độ của Phôtphát và Silicat, chứ không thể biết nồng độ riêng từng hợp phần.

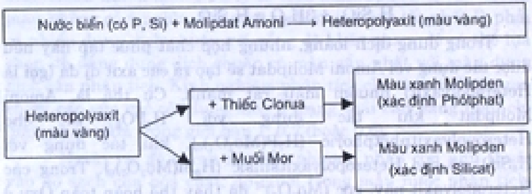
Để xác định riêng từng hợp phần, người ta phải sử dụng các chất khử đặc trưng. Nhờ tác dụng với chất khử đặc trưng, Molipđen có hóa trị 6 trong các Heteropolyaxit kể trên bị khử và sản phẩm nhuộm màu xanh rất mạnh (gọi là màu xanh Molipđen).

Để xác định Phôtphát, chất khử đặc trưng được sử dụng là Thiếc Clorua ($SnCl_2$) mà đặc điểm của nó là chỉ khử Molipđen trong Hetero-polyaxit có Phôtpho. Để xác định Silicat, chất khử

https://tieulun.hopto.org

đặc trưng được sử dụng là muối Mor $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2.6H_2O$. Muối Mor chỉ khử Molipđen trong Heteropolyaxit có Silic.

Như vậy, mặc dù cùng sử dụng màu xanh Molipđen làm cơ sở để so màu với dung dịch chuẩn, nhưng trong mỗi trường hợp sử dụng chất khử đặc trưng ta chỉ xác định được một hợp phần tương ứng. Tóm lược nguyên tắc của phương pháp này được thể hiện qua sơ đồ hình 4.1.



Hình 4.1: Sơ đồ nguyên tắc xác định Phôtphat và Silicat

4.2.2. Thiết bị và dụng cụ

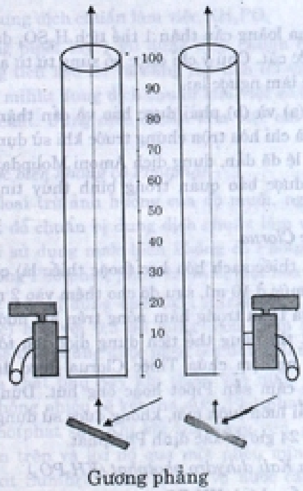
Nếu so màu bằng mắt, dụng cụ quan trọng nhất là cặp ống trụ Hener. Cặp ống trụ Hener gồm hai ống trụ thủy tinh có hình dạng và kích thước hoàn toàn như nhau, dung tích khoảng 100 ml. Phía gần đáy của mỗi ống có một van nhỏ cho dung dịch chảy qua trong trường hợp cần bớt đi một lượng dung dịch để thay đổi chiều cao của nó. Đáy của ống phải phẳng và nhẵn đồng thời có gắn gương phản xạ ánh sáng. Thành ngoài của các ống được khắc vạch chia độ (hoặc có gắn chung một thước đo) để xác định chiều cao cột dung dịch trong ống (hình 4.2).

Kèm theo cặp ống trụ Hener là hộp so màu Hener (còn gọi là Calorimet). Hộp so màu Hener là một hộp kín, ở gần đáy có lỗ nhỏ để ánh sáng đi vào gương gắn dưới ống trụ và phản xạ lên phía trên tới mắt người phân tích. Có thể dùng gỗ hoặc bìa các

https://tieulun.hopto.org

tông để chế tạo hộp so màu, nhưng phải đảm bảo lượng ánh sáng đi vào hai gương phản xạ là như nhau. Sử dụng Calorimet khi làm việc với mục đích loại trừ ảnh hưởng của ánh sáng môi trường xung quanh, chỉ còn lại một dòng ánh sáng phản xạ từ gương qua lớp dung dịch trong các ống trụ tới mắt người phân tích.

Ngoài cặp ống trụ Hener và Calorimet, cần thiết phải có các chai lọ, bình đong hình trụ, hình cầu, các bình đựng hóa chất, ống nghiệm, các loại Pipet, giấy lọc... và các dụng cụ thông thường khác.



Hình 4.2: **Cặp ống trụ Hener**

4.2.3. Hóa chất

Hỗn hợp dung dịch Amoni Molipdat trong axit Sunfuric

Hòa trộn một thể tích dung dịch 10% Amoni Molipdat (a) với ba thể tích dung dịch 50% axit Sunfuric (b). Các dung dịch (a) và (b) được chuẩn bị như sau:

Dung dịch a: Lấy 25 gam Amoni Molipdat tinh thể hòa với nước cất để thành 250 ml. Nếu dung dịch thu được bị đục thì phải đun nóng cẩn thận nó. Trong trường hợp cần thiết phải lọc qua phễu thủy tinh sạch, đã được rửa bằng axit Sunfuric loãng và nước cất.

Dung dịch b: Pha loãng cẩn thận 1 thể tích H_2SO_4 đậm đặc vào một thể tích nước cất. Chú ý chỉ được bổ sung từ từ axit vào nước mà không được làm ngược lại.

Các dung dịch (a) và (b) phải được bảo vệ cẩn thận trong các bình riêng biệt và chỉ hòa trộn chúng trước khi sử dụng. Sau khi hòa trộn theo tỷ lệ đã dẫn, dung dịch Amoni Molipdat trong axit Sunfuric phải được bảo quản trong bình thủy tinh xẫm màu và đặt ở nơi tối.

Dung dịch Thiếc Clorua

Lấy 25 gam bột thiếc sạch hóa học (hoặc thiếc lá) cho vào ống nghiệm có vạch mức ở 10 ml, sau đó cho thêm vào 2 ml axit Clohydric đậm đặc và thận trọng hâm nóng trên hơi nước. Sau khi thiếc đã tan hết thì nâng thể tích dung dịch lên tới vạch bằng nước cất. Ống nghiệm chứa Thiếc Clorua được đậy kín bằng nút qua đó đã cắm sẵn Pipet hoặc ống hút. Dung dịch Thiếc Clorua cần phải luôn luôn mới, không được sử dụng dung dịch đã chuẩn bị quá 24 giờ để xác định Phốtphat.

Dung dịch chuẩn Kali dihydro photphat (KH_2PO_4)

a. Dung dịch chuẩn chính KH_2PO_4

https://tieulun.hopto.org

Dung dịch chuẩn chính được chuẩn bị từ chế phẩm tinh khiết hóa học. Dùng cân phân tích lấy chính xác 1,097 gam KH_2PO_4 tinh thể và chuyển lượng cân này vào bình cầu dung tích 1 lít qua phễu thủy tinh. Rửa chén cân và phễu nhiều lần bằng nước cất. Thể tích cuối cùng của dung dịch là 1 lít. Để bảo quản dung dịch cần phải cho thêm vào đó 2 ml Clorofooc ($CHCl_3$). Bình đựng dung dịch phải thật sạch và có nút mài thật tốt. Dung dịch này có thể sử dụng trong thời gian 2-3 tháng. Dung dịch chuẩn chính được chuẩn bị như trên có nồng độ 250 mgP/l tức là 1 ml dung dịch có 0,25 mg Phôtpho nguyên chất.

b. Dung dịch chuẩn làm việc KH_2PO_4

Dùng pipet lấy 1 ml dung dịch chuẩn chính cho vào bình cầu dung tích 100 ml và nâng thể tích tới vạch mức bằng nước cất. Một mililit dung dịch chuẩn làm việc có 0,0025 mg Phôtpho nguyên chất. Dung dịch chuẩn làm việc chỉ chuẩn bị trước lúc làm việc.

Nước biển không có Phôtphát

Để loại trừ ảnh hưởng của độ muối, người ta không dùng nước cất để chuẩn bị dung dịch chuẩn làm việc như vừa mô tả mà phải sử dụng nước biển không có Phôtphát. Muốn có nước biển không Phôtphat, phải chuẩn bị một hóa chất phụ sau đây:

Lấy 0,3 ml dung dịch ôxyt nitrat sắt 1,0N (hoặc một ôxyt sắt khác) hòa với 0,3 ml dung dịch kiềm (KOH hoặc NaOH) 1,0N, thể tích chung được nâng lên đến 100 ml bằng nước cất.

Hóa chất phụ này khi thêm vào nước biển tầng mặt một lượng không nhiều sẽ kết tủa được Phôtphat của nước biển dưới dạng Phôtphát sắt. Khi kết tủa đứng yên, gạn lấy phần trong suốt bên trên và lọc nó qua một phễu mịn đã được rửa sơ bộ bằng axit Sunfuric loãng (1:20) và nước cất. Nước biển không Phôtphat thu được bằng cách trên vẫn có thể chứa một lượng

https://tieulun.hopto.org

Phôtphat không nhiều, lượng này sẽ được xác định nhờ "thí nghiệm trắng" sẽ nói ở phần sau.

4.2.4. Lấy và bảo quản mẫu nước

Sau khi đã tráng lọ và nút bằng chính nước biển cần lấy, mẫu nước được lấy đầy vào lọ (tối thiểu là 200 ml) và chuyển nó vào phòng thí nghiệm một thời gian thích hợp để nó có được nhiệt độ của phòng. Việc xác định Phôtphát cần được tiến hành càng sớm càng tốt nhưng không được để quá 6 giờ kể từ khi lấy mẫu. Nếu mẫu để lâu hơn nữa thì Phytoplankton trong mẫu có thể thực hiện quang hợp và tiêu thụ Photphat, đồng thời cũng có thể xảy ra tái sinh Phôtphat từ các chất hữu cơ trong mẫu.

Nếu không thể xác định ngay trong vòng 6 giờ kể từ khi lấy mẫu thì phải bảo quản mẫu bằng Clorofooc (thêm 2 ml Clorofooc cho 1 lít mẫu) và đặt ở nơi tối, nhiệt độ thấp. Tuy nhiên việc phân tích phải càng sớm càng tốt.

4.2.5. Quá trình xác định

Chuẩn bị loạt mẫu phân tích

Trước hết loạt mẫu nước phân tích được rót vào các ống trụ sạch cho đến vạch 100 ml, ống trụ và nút của nó được tráng 3 lần bằng chính mẫu nước cần phân tích. Ghi số thứ tự các ống trụ tương ứng với số hiệu các mẫu.

Điều chế thang chuẩn

Thang chuẩn gồm các dung dịch chuẩn có nồng độ Phôtphat khác nhau và đã được biết trước. Mỗi một dung dịch chuẩn của thang được điều chế bằng cách pha loãng 100 lần một thể tích nhất định dung dịch chuẩn làm việc (có nồng độ 0,0025 mgP/ml). Ví dụ, nếu lấy 0,2 ml dung dịch chuẩn làm việc để pha loãng với nước biển không Photphat thành 100 ml thì dung dịch chuẩn vừa nhận được có nồng độ 5 μgP/l (hay là 5

https://tieulun.hopto.org

mgP/m^3); nếu lấy 0,4 ml - ta nhận được chuẩn 10 μgP/l; lấy 0,6 ml - nhận được chuẩn 15 μgP/l; lấy 1 ml - nhận được chuẩn 25 μgP/l v.v..

Việc pha loãng dung dịch chuẩn làm việc để điều chế thang chuẩn được tiến hành như sau: Dùng Micro Pipet lấy thật chính xác những thể tích thích hợp dung dịch chuẩn làm việc cho vào các ống trụ có vạch mức 100 ml, sau đó bổ sung nước biển không Phôtphát cho đến vạch.

Để có thể so màu nhanh chóng và chính xác, nồng độ của thang chuẩn cần phải gần với nồng độ Photphat dự kiến của mẫu phân tích. Điều này phụ thuộc rất nhiều vào kinh nghiệm của nghiên cứu viên. Thông thường, nồng độ Photphat của mẫu nước biển vùng nhiệt đới ít khi nằm ngoài giới hạn 0-60 μgP/l, vì vậy nên chuẩn bị một số dung dịch chuẩn thường gặp như 5, 10, 20, 30, 40, 50 và 60 μgP/l.

Tạo màu cho thang chuẩn và loạt mẫu phân tích

Thêm đồng thời vào mỗi một ống trụ chứa mẫu nước phân tích và mỗi một ống trụ của thang chuẩn một lượng 2 ml dung dịch Amoni Molipdat trong Axit Sunfuric và 2 giọt Thiếc Clorua. Đậy nút các ống trụ lại và khuấy trộn chúng bằng cách đảo ngược. Khi dung dịch có Photphat, màu xanh Molipđen sẽ hiện lên, cường độ của màu tỷ lệ với nồng độ Photphát trong các dung dịch. Trong khoảng 5 phút kể từ khi khuấy trộn, màu sẽ hiện lên hoàn toàn và ổn định trong vòng 25-30 phút. Ta chỉ được phép so màu của chuẩn và mẫu trong khoảng thời gian này. Sau thời gian ổn định, màu của cả mẫu và chuẩn đều bị biến đổi. Vì vậy, số lượng mẫu trong loạt mẫu chuẩn bị cần phải thích hợp để việc so màu chúng chỉ thực hiện trong vòng 25-30 phút.

Cân bằng màu của dung dịch chuẩn và mẫu

Việc so màu được tiến hành trong cặp ống trụ Hener. Trước hết, rót một ít mẫu nước phân tích đã hiện mầu hoàn toàn vào

https://tieulun.hopto.org

một ống trụ Hener, ống trụ còn lại rót một ít dung dịch chuẩn có màu gần nhất với màu của mẫu nước phân tích. Cân bằng màu của chúng bằng cách cho chảy từ từ qua van của ống Hener dung dịch nào có màu đậm hơn (thường là mẫu nước), cho đến khi màu ở 2 ống trụ như nhau. Trong quá trình cân bằng mầu, mắt người phân tích luôn nhìn từ phía trên các ống trụ thẳng theo chiều dày các dung dịch.

Kết quả chỉ được chấp nhận khi chiều cao của các chất lỏng trong hai ống trụ Hener không khác nhau nhiều lắm (không được vượt quá tỷ lệ 1: 0,6-0,7). Nếu sự khác nhau vượt quá giới hạn này thì phải thay thế dung dịch chuẩn khác có màu gần hơn nữa với màu của mẫu.

Ghi kết quả so màu vào sổ chuyên môn bao gồm chiều cao và nồng độ dung dịch chuẩn, chiều cao mẫu (theo số đọc trên thang chia độ của ống Hener). Sau đó rửa sạch các ống Hener để tiếp tục so màu mẫu khác. Trong trường hợp nồng độ Phôtphat của các mẫu trong loạt mẫu đã chuẩn bị xấp xỉ nhau, tức là màu của các mẫu gần tương tự nhau thì có thể chỉ cần sử dụng một dung dịch chuẩn có mẫu gần nhất với màu của mẫu.

Khi có nhiều mẫu cần phân tích, phải chia chúng thành từng loạt riêng biệt. Số lượng mẫu của mỗi loạt phải thích hợp để việc so màu được kết thúc trong vòng 25-30 phút kể từ khi hiện màu hoàn toàn. Thêm vào đó, mỗi một loạt mẫu phải chuẩn bị một thang chuẩn mới (vì màu của thang chuẩn cũng chỉ ổn định trong vòng 25-30 phút). Việc so màu có thể thực hiện dưới ánh sáng tự nhiên, ánh sáng đèn Neon hoặc đèn cao áp thủy ngân.

Thí nghiệm trắng

Như đã nói ở trên, các hóa chất, nước cất hoặc nước biển không Phôtphat vẫn có thể chứa một lượng Phôtphat nào đấy. Để xác định lượng này cần phải thực hiện "thí nghiệm trắng". Lấy 100 ml nước cất cho vào một ống trụ, một ống trụ khác

https://tieulun.hopto.org

chứa dung dịch chuẩn có nồng độ yếu nhất (thường là chuẩn 0,5 μP/l hoặc nhỏ hơn). Thêm đồng thời 2 ml Amoni Molipdat trong axit Sunfuric và hai giọt Thiếc Clorua vào cả hai ống trụ kể trên. Khuấy trộn đều chúng và khi các dung dịch đã hiện màu hoàn toàn thì tiến hành so màu trong các ống trụ Hener như đã mô tả. Ghi kết quả của thí nghiệm trắng vào sổ.

Với thí nghiệm trắng kể trên, có thể xác định được lượng Photphat có trong nước cất và hóa chất. Bằng cách tương tự có thể xác định được lượng Photphat có trong nước biển không Photphat. Tổng lượng Photphat tìm được trong thí nghiệm trắng không được vượt quá 2-3 μgP/l. Nếu vượt giá trị này chứng tỏ các hóa chất, nước cất, nước biển không Phótphat là quá "bẩn", cần phải thay thế chúng bằng các loại "sạch" hơn.

Chú ý:

- Để tránh phải đưa thêm số hiệu chỉnh nhiệt độ, việc so màu nên tiến hành khi có sự đồng nhất nhiệt độ của mẫu và dung dịch chuẩn.

- Ở những vùng gần bờ và cửa sông, nước biển thường bị đục hoặc bị nhuộm màu vàng do có các hạt phù sa. Trước khi phân tích cần phải lấy ra các chất vẩn trong nó bằng cách lọc mẫu qua phễu lọc có giấy lọc dầy. Phễu được rửa sơ bộ bằng axit Sunfuric loãng (1:20) và sau đó tráng lại bằng nước cất. Nếu sau khi lọc, mẫu vẫn còn màu vàng, chứng tỏ vẫn còn các hạt keo trong đó, người ta phải kết tủa chúng lại bằng cách thêm 1ml H_2SO_4 8% và 1 ml $BaCl_2$ 10% cho mỗi một 200 ml mẫu nước nghiên cứu. Mẫu này được để bất động qua 2 giờ, sau đó lọc lại nó và tiến hành phân tích như đã mô tả.

4.2.6. Tính toán kết quả

Xác định số hiệu chỉnh "độ bẩn"

Căn cứ vào số liệu của thí nghiệm trắng thực hiện đối với nước cất, số hiệu chỉnh "độ bẩn" của hóa chất và nước cất được tính theo công thức:

https://tieulun.hopto.org

$$Y = a.h_1/h_2 \quad (4.2)$$

Trong đó Y là nồng độ Photphat trong hóa chất và nước cất, h_1 - chiều cao cột chất lỏng trong ống Hener chứa dung dịch chuẩn có nồng độ yếu nhất và a là nồng độ của nó, h_2 - chiều cao cột nước cất có hóa chất trong ống trụ Hener còn lại.

Căn cứ vào số liệu của thí nghiệm trắng thực hiện đối với nước biển không Photphat, số hiệu chỉnh "độ bẩn" của nước biển không Phôtphat là:

$$X = a'.h'_1/h'_2 \quad (4.3)$$

Trong đó X là nồng độ Photphat trong nước biển không Photphat, h_1' - chiều cao cột chất lỏng trong ống trụ Hener chứa dung dịch chuẩn có nồng độ yếu nhất và a' là nồng độ của nó, h_2'- chiều cao cột nước biển không Photphat có hóa chất trong ống trụ Hener còn lại.

"Độ bẩn" tổng cộng được tính theo công thức:

$$Z = X + Y \quad (4.4)$$

Tính toán nồng độ Phôtphat của mẫu nước phân tích

Nồng độ Photphat của mẫu phân tích có kể đến các số hiệu chỉnh được tính theo công thức sau:

$$P\ (\mu gP/l) + Y = (C + Z).h/H \quad (4.5)$$

Trong đó P là nồng độ Photphat của mẫu nước (μgP/l), C - nồng độ dung dịch chuẩn được chọn ra để so màu, h - chiều cao của dung dịch chuẩn, H - chiều cao của mẫu nước, Z và Y đã biết.

Trong công thức 4.4 và 4.5, số hiệu chỉnh "độ bẩn" của hóa chất và nước cất Y chỉ có ý nghĩa nếu có sự chênh lệch về chiều cao các cột chất lỏng khi so màu mẫu nước phân tích với dung dịch chuẩn, nghĩa là h phải khác H ít nhiều. Thực chất là trong mẫu nước phân tích và trong dung dịch chuẩn đều có một lượng hóa chất như nhau, do đó nếu có sự trùng hợp màu sắc khi

https://tieulun.hopto.org

chiều cao 2 cột chất lỏng bằng nhau (h=H) thì ảnh hưởng của "độ bẩn" Y bị loại trừ. Trong trường hợp này giá trị của Y ở công thức 4.4 và 4.5 "được xem" là bằng 0 mặc dù theo thí nghiệm trắng nó vẫn có một giá trị xác định nào đấy.

Nếu các dung dịch chuẩn làm việc và các dung dịch của thang chuẩn được chuẩn bị chỉ bằng nước cất (không có nước biển không Photphat) thì trong công thức 4.4 và 4.5 không có mặt giá trị X. Nhưng trường hợp này phải đưa thêm vào công thức 4.5 số hiệu chỉnh theo độ muối của mẫu nước. Số hiệu chỉnh này (ký hiệu là k) đã được tính sẵn theo các giá trị độ muối khác nhau và cho thành bảng (bảng 4.1). Khi đó, kết quả được tính theo công thức sau:

$$P\ (\mu gP/l) = k[(C + Y).h/H - Y] \qquad (4.6)$$

Bảng 4.1: **Hệ số hiệu chỉnh theo độ muối khi xác định nồng độ Phốtphat trong nước biển bằng phương pháp so màu**

S‰	k	S‰	k	S‰	k	S‰	k	S‰	k
0	1.00	8	1.18	16	1.25	24	1.31	32	1.34
1	1.04	9	1.19	17	1.26	25	1.31	33	1.34
2	1.05	10	1.20	18	1.26	26	1.32	34	1.35
3	1.09	11	1.22	19	1.27	27	1.32	35	1.35
4	1.11	12	1.23	20	1.28	28	1.32	36	1.35
5	1.12	13	1.23	21	1.29	29	1.32	37	1.36
6	1.14	14	1.24	22	1.29	30	1.33	38	1.36
7	1.16	15	1.25	23	1.30	31	1.33	39	1.37

4.2.7. Thứ tự công việc

Bước 1: Khi thuận tiện, chuẩn bị sẵn dung dịch chuẩn chính KH_2PO_4, dung dịch H_2SO_4 50% và Amoni Molipdat 10%. Các chai lọ, dụng cụ cần được tẩy rửa sạch và sấy khô trước khi sử dụng.

https://tieulun.hopto.org

Bước 2: Chuẩn bị dung dịch Amoni Molipdat trong axit Sunfuric và dung dịch Thiếc Clorua như đã mô tả.

Bước 3: Chuẩn bị dung dịch chuẩn làm việc KH_2PO_4 có nồng độ 0,0025 mgP/ml.

Bước 4: Làm các thí nghiệm trắng và tính toán kiểm tra ngay độ bẩn của hóa chất, nước cất... Nếu không đạt yêu cầu (giá trị độ bẩn tổng cộng lớn hơn 3μgP/l) thì phải thay hóa chất, nước cất khác.

Bước 5: Chuẩn bị loạt mẫu phân tích (số lượng vừa phải đủ phân tích trong vòng 25-30 phút).

Bước 6: Lấy 100 ml mỗi mẫu nước nghiên cứu ở loạt mẫu đã chuẩn bị cho vào các ống trụ đến vạch mức 100, ghi lại số hiệu mẫu và số hiệu ống trụ.

Bước 7: Điều chế thang chuẩn gồm 4 hoặc 5 dung dịch chuẩn có nồng độ khác nhau nhưng gần với nồng độ Phôtphat dự kiến của loạt mẫu nước.

Bước 8: Thêm đồng thời vào mỗi một mẫu và mỗi một chuẩn một lượng 2 ml Amoni Molipdat trong axit Sunfuric và 2 giọt Thiếc Clorua, đậy nút và khuấy trộn chúng bằng cách đảo lắc. Sau 5 phút màu của cả mẫu và chuẩn hiện lên hoàn toàn thì tiến hành so màu.

Bước 9: So màu lần lượt từng mẫu với những chuẩn có màu gần nhất. Việc so màu được thực hiện ở cặp ống trụ Hener bằng cách cân bằng màu. Ghi lại các kết quả so màu.

Bước 10: Công việc được lặp lại từ bước 5 đến bước 9 cho loạt mẫu khác; được lặp lại từ bước 2 cho ngày làm việc khác.

Bước 11: Tính toán kết quả có thể thực hiện sau khi phân tích xong số mẫu hoặc sau ngày làm việc. Kết quả tính phải được người thứ hai kiểm tra.

https://tieulun.hopto.org

4.3. XÁC ĐỊNH SILICAT TRONG NƯỚC BIỂN

4.3.1. Phương pháp xác định

Ở mục 4.2.1 "phương pháp xác định Photphat" đã nói rõ về nguyên tắc xác định Silicat, ở đây chỉ nhắc lại những nét cơ bản nhất.

Trong nước biển, axit Silisic có thể kết hợp với một số phân tử nước để tạo thành hợp chất phức tạp hơn (H_8SiO_6). Khi cho hợp chất phức tạp này tác dụng với Amoni Molipdat sẽ tạo ra Heteropoliaxitsilisic $H_8Si(Mo_2O_7)_6$ nhuộm màu vàng. Dùng chất khử đặc trưng là muối Mor, Molipden của Hetero-poliaxit này sẽ bị khử và sản phẩm có màu xanh Molipden.

4.3.2. Dụng cụ và hóa chất

Những thiết bị và dụng cụ để phân tích nước biển xác định Silicat được chuẩn bị như khi xác định Phôtphat. Chỉ khác là các bình chứa dung dịch chuẩn chính và chuẩn làm việc cùng một số bình chứa khác phải tráng Parafin ở bên trong trể tránh sự hòa tan thủy tinh.

Các hóa chất bao gồm:

Dung dịch Amoni Molipdat 10% và axit Sunfuric 50%

Hai dung dịch này được chuẩn bị như khi xác định Photphat. Chỉ khác là chúng không được hòa trộn với nhau để thành hỗn hợp Amoni Molipdat trong axit Sunfuric mà luôn được bảo quản riêng.

Nước biển không có Silic

Lấy nước biển khơi tầng mặt và lọc nó qua một phễu sứ lớn, trong phễu sứ có đặt tờ giấy lọc đã được rải một lớp Nhôm ôxit nung đỏ. Khi nước biển đi qua lớp Nhôm ôxit này, Silic của nó bị giữ lại. Nước biển không có Silic được chứa trong bình đã tráng Parafin hoặc chứa trong bi đông nhôm.

https://tieulun.hopto.org

Có thể dùng nước cất để thay cho nước biển không có Silic, nhưng khi tính toán phải có thêm số hiệu chỉnh theo độ muối.

Dung dịch muối Mor $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2.6H_2O$

Lấy 100 gam muối Mor khô và đun nóng vừa với 400 ml nước biển không Silic. Sau đó thêm vào 7 ml H_2SO_4 50%. Nếu hỗn hợp xuất hiện kết tủa hoặc vẩn đục (đó là Sắt ôxit) thì phải để nó lắng đọng và gạn lấy phần trong suốt. Phần trong suốt được bổ sung thêm 450 ml H_2SO_4 đậm đặc, tinh khiết. Sau khi dung dịch đã nguội, thể tích chung được nâng lên thành 2 lít bằng nước biển không Silic.

Có thể chuẩn bị dung dịch này trong bình chứa thường nhưng sau đó phải bảo quản nó ở bình đã tráng Parafin

Dung dịch chuẩn chính Natri Silicat Na_2SiO_3 (có thể thay bằng Na_2SiF_6)

Lấy 1,0696 gam Thạch anh (SiO_2) tán nhỏ với 6 gam Xôđa (Na_2CO_3) khô trong chén bạch kim. Đun nóng thận trọng hỗn hợp ở nhiệt độ cao cho đến khi thành chất lỏng đồng nhất (khi đun CO_2 bay lên). Sau khi nguội, chuyển hỗn hợp vào bình 1 lít và rửa chén bạch kim nhiều lần bằng nước biển không Silic. Thể tích cuối cùng của dung dịch là 1 lít. Bảo quản dung dịch này trong bình đã tráng Parafin. Dung dịch được chuẩn bị như trên có nồng độ 500 mgSi/l.

Dung dịch chuẩn làm việc

Lấy 10 ml chuẩn chính hòa với 90 ml nước biển không Silic. Dung dịch này có nồng độ 50 mgSi/l. Dung dịch chuẩn làm việc chỉ chuẩn bị trước lúc làm việc và bảo quản nó trong bình tráng Parafin.

4.3.3. Lấy và bảo quản mẫu nước

Nên sử dụng những lọ đựng mẫu có màu xanh lá cây (vì thủy tinh màu khó hòa tan hơn). Trước khi lấy mẫu, cần phải

https://tieulun.hopto.org

tráng lọ vài lần bằng chính nước cần lấy. Mẫu phải được phân tích càng sớm càng tốt nhưng không được để quá 12 giờ kể từ khi lấy mẫu. Muốn để mẫu lâu hơn phải đưa dung dịch H_2SO_4 50% vào mẫu với tỷ lệ 4 giọt cho 100 ml mẫu và bảo quản nó ở nơi tối, nhiệt độ thấp.

4.3.4. Quá trình xác định

Vì Silic vô cơ thường tồn tại trong nước biển với nồng độ lớn, có thể tới hàng nghìn μgSi/l, nên có hai cách so màu áp dụng cho hai trường hợp khác nhau: trường hợp thứ nhất khi nồng độ Silic của nước biển lớn hơn 500 μgSi/l và trường hợp thứ hai - nhỏ hơn. Việc nhận biết định tính giá trị này và lựa chọn cách so màu thích hợp phụ thuộc rất nhiều vào kinh nghiệm của người nghiên cứu.

Trường hợp thứ nhất:

Khi nồng độ Silic của mẫu lớn hơn 500 μgSi/l

- Chuẩn bị loạt mẫu: Lấy 100 ml mỗi mẫu nước cho vào các ống trụ có vạch mức 100 (ống trụ phải được tráng bằng nước mẫu), ghi lại số hiệu ống trụ tương ứng với số hiệu mẫu.

- Điều chế thang chuẩn: Thang chuẩn trong trường hợp này phải có nồng độ lớn hơn 500 μgSi/l và gần với nồng độ dự kiến của mẫu. Nếu lấy 1 ml dung dịch chuẩn làm việc (nồng độ 50 mgSi/l) để hòa với nước biển không silic thành 100 ml thì nồng độ của chuẩn này là 500 μgSi/l. Cần chuẩn bị thang chuẩn có từ 4-5 dung dịch chuẩn với nồng độ khác nhau nhưng gần với nồng độ Silic dự kiến của mẫu.

- Tạo màu cho chuẩn và mẫu: Sau khi đã có thang chuẩn, cho thêm đồng thời vào loạt ống trụ chứa mẫu đã chuẩn bị và các ống trụ có dung dịch chuẩn 4 giọt H_2SO_4 50% (nếu khi lấy mẫu nước đã thêm H_2SO_4 để bảo quản mẫu rồi thì lúc này không phải cho thêm axit vào mẫu nữa). Tiếp theo cho thêm vào

https://tieulun.hopto.org

tất cả các ống trụ 2 ml Amoni Molipdat 10% và đậy nút các ống trụ lại, khuấy đều bằng cách đảo lắc.

- So màu của mẫu với chuẩn: Sau 20 phút khuấy đảo các dung dịch, màu vàng của chuẩn và mẫu hiện rõ thì tiến hành so màu ở các ống trụ Hener, giống như đã mô tả khi xác định Phôtphat. Kết quả so màu được ghi vào sổ. Tiếp tục so màu mẫu khác cho hết số mẫu có trong loạt mẫu đã chuẩn bị.

Sau khi phân tích hết loạt mẫu, tiếp tục chuẩn bị loạt mẫu mới và thang chuẩn mới để phân tích với quy trình hoàn toàn tương tự.

Ở đây đã sử dụng màu vàng làm cơ sở để so màu. Thực tế màu vàng này là màu của cả hai loại Heteropoliaxit có chứa Silic và Phôtpho (xem phần phương pháp xác định Phôtphat, mục 4.2.1). Do đó kết quả nhận được sau khi tính toán phải được trừ đi giá trị nồng độ Phôtphat của mẫu nước. Tuy nhiên trong một số trường hợp khi nồng độ Silic lớn hơn nồng độ Phôtphat nhiều lần thì có thể bỏ qua phép trừ này mà vẫn không ảnh hưởng đến kết quả phân tích. Ở một số vùng biển, nhất là các vùng biển ven bờ, cửa sông... nồng độ Silic vô cơ có thể đạt trên một vài nghìn μgSi/l trong khi đó nồng độ Phôtphat rất nhỏ, có khi chỉ đạt 2-3 μgP/l.

Trường hợp thứ hai:

Khi nồng độ Silic của mẫu nhỏ hơn 500 μgSi/l.

Ở trường hợp này, màu vàng rất yếu do nồng độ Silic nhỏ nên không thể sử dụng màu này làm cơ sở để so màu. Đương nhiên ở đây phải điều chế thang chuẩn có nồng độ nhỏ. Ví dụ nếu lấy 0,5 ml dung dịch chuẩn làm việc để pha thành 100 ml thì chuẩn này có nồng độ 250 μgSi/l. Cần chuẩn bị thang chuẩn có từ 4-5 dung dịch chuẩn nồng độ khác nhau nhưng gần với nồng độ Silic dự kiến của mẫu.

https://tieulun.hopto.org

Sau khi đã chuẩn bị loạt mẫu và thang chuẩn, thêm các hóa chất vào cả mẫu và chuẩn giống như ở cách thứ nhất. Sau 3-5 phút cho thêm 5 ml dung dịch muối Mor vào tất cả chuẩn và mẫu, đậy nút các ống trụ lại và khuấy đều bằng cách đảo lắc. Năm phút sau màu xanh Molipden hiện lên và ổn định trong vòng 30 phút. Việc so màu cho hết loạt mẫu cũng được thực hiện trong khoảng thời gian này, giống như khi xác định Phôtphat. Trong trường hợp này (dùng muối Mor), kết quả nhận được sau khi tính toán chính là nồng độ thực của Silic trong mẫu nước.

Sau khi đã phân tích hết loạt mẫu đã chuẩn bị, tiếp tục chuẩn bị loạt mẫu mới và thang chuẩn mới để phân tích. Với mục đích xác định Silicat, không cần thực hiện các thí nghiệm trắng bởi vì nồng độ Silic có trong hóa chất, nước cất, nước biển không Silic nhỏ bé không đáng kể so với nồng độ của nó trong nước biển. Tuy nhiên, nếu muốn đạt được độ chính xác cao hơn thì phải làm thí nghiệm trắng.

4.3.5. Tính toán kết quả

Nồng độ Silicat xác định bằng phương pháp so màu bằng mắt được tính theo công thức sau:

$$\text{Si } (\mu gSi/l) = C.h/H \qquad (4.7)$$

Trong đó:

C và h là nồng độ và chiều cao cột dung dịch chuẩn trong ống trụ Hener.

H - chiều cao cột nước phân tích trong ống trụ Hener còn lại.

Khi tính toán kết quả cần chú ý những điểm sau đây:

1. Nếu sử dụng cách thứ nhất để phân tích (dùng màu vàng để so sánh) thì kết quả nhận được từ công thức trên phải trừ đi giá trị nồng độ Phôtphat của mẫu nước. Chỉ bỏ qua phép trừ trong một số trường hợp khi nồng độ Photphat không đáng kể so với nồng độ Silicat.

https://tieulun.hopto.org

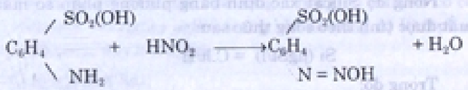
2. Khi cần đạt độ chính xác cao tức là phải thực hiện các thí nghiệm trắng, công thức tính toán cần phải có thêm các số hiệu chỉnh cho "độ bẩn" của hóa chất, nước cất và nước biển không Silic. Dạng công thức tính toán và ý nghĩa các số hiệu chỉnh tương tự như khi tính toán xác định Phôtphat.

3. Nếu sử dụng nước cất (chứ không phải nước biển không Silic) để pha chế các dung dịch thì trong kết quả tính toán phải có hiệu chỉnh theo độ muối của mẫu nước. Số hiệu chỉnh này đã được tính sẵn theo các giá trị độ muối khác nhau và cho thành bảng có in trong các tài liệu chuyên môn.

4.4. XÁC ĐỊNH NITRIT TRONG NƯỚC BIỂN

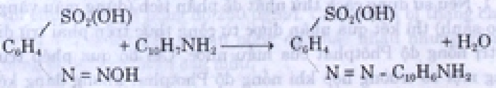
4.4.1. Phương pháp xác định

Phương pháp xác định Nitrit (NO_2^-) trong nước biển dựa trên tính chất của axit Sunfonic {$(NH_2)C_6H_4(SO_2OH)$} có thể khử được Nitrit của nước biển để tạo thành hợp chất có tên Fenildinitro-Sunfoniaxit. Phản ứng được mô tả như sau:



(Axit Sunfonic) *(Fenidinitro-Sunfoniaxit)*

Nếu cho Fenidinitro-Sunfoniaxit tác dụng với α - Naphtylamin ($C_{10}H_7NH_2$) thì hợp chất tạo ra sau đó sẽ nhuộm màu đỏ. Cường độ màu tỷ lệ với nồng độ Nitrit của dung dịch. Phản ứng được mô tả như sau:



(Sunfoniaxit) *(α)* *(màu đỏ)*

https://tieulun.hopto.org

Phương pháp xác định Nitrit theo nguyên tắc trên được Gris đưa ra năm 1879 và được Iloxvai cải tiến thêm năm 1889, nên còn gọi là phương pháp Gris-Iloxvai. Cho đến nay phương pháp này vẫn đang được ứng dụng trong nghiên cứu hóa học biển ở nhiều nước trên thế giới.

Như đã biết, NO_2^- là sản phẩm trung gian của quá trình đạm hóa từ NH_4^+ đến NO_3^- và do vậy nó rất bất ổn định, có khi vắng mặt hoàn toàn trong nước biển. Vì vậy, trước khi xác định Nitrit cần phải làm phép thử định tính để kiểm tra sự có mặt của nó (phép thử định tính sẽ được trình bày ở mục .4).

4.4.2. Dụng cụ và hóa chất

Tất cả các dụng cụ, thiết bị để xác định Nitrit đều được chuẩn bị giống như khi xác định Phôtphat. Các hóa chất bao gồm:

Axit Axetic CH_3COOH đậm đặc (đấm đặc)

Axit Axetic 12%

Lấy 25ml Axit Axetic đậm đặc để hòa với nước cất thành 200ml.

Axit Sunforic $(NH_2)C_6H_4(SO_2OH)$

Lấy 1 gam axit Sunfonic sạch hóa học hòa với axit Axetic 12% cho đủ 300 ml. Có thể chuẩn bị hóa chất này bằng cách sau: lấy 1 gam axit Sunfonic sạch hòa với 15 ml axit Axetic đặc và 15 ml nước cất, đun nóng hỗn hợp trong khi không ngừng khuấy trộn. Sau đó nâng thể tích lên 300 ml bằng nước cất.

α- Naphtylamin $C_{10}H_7NH_2$

Lấy 0,4 gam α sạch (có màu phớt hồng) hòa với vài giọt axit Axetic đặc rồi trộn với 300 ml Axit axetic 12%. Dung dịch thu được phải trong suốt, nếu có màu tối (có tạp chất) thì cần phải điều chế lại nó bằng cách lấy 0,4 gam α hòa với 20-30 ml nước cất, đun nóng hỗn hợp cho đến sôi. Sau khi nguội, tạp chất sẽ

https://tieulun.hopto.org

nổi lên trên mặt dung dịch dưới dạng kết tụ màu tím xẫm. Lọc lấy phần trong suốt và hòa nó với 300 ml axit Axetic 12%.

Hỗn hợp Gris

Hòa trộn dung dịch axit Sunfonic và α - Naphtylamin đã chuẩn bị như trên theo tỷ lệ 1:1. Hỗn hợp Gris nhận được phải không màu. Chú ý là cả hai hóa chất axit Sunfonic và α - Naphtylamin được chuẩn bị riêng và bảo quản trong bóng tối. Chỉ trước khi sử dụng mới hòa trộn chúng với nhau để tạo thành hỗn hợp Gris.

Dung dịch chuẩn chính Natri Nitrit (hoặc Kalỉ Nitrit)

Lấy 4,9270 gam $NaNO_2$ khô sạch (đã được sấy ở nhiệt độ 105-110°C cho đến trọng lượng không đổi) hòa với nước cất để thành 1 lít. Sau đó cho thêm 2 giọt Clorofooc để bảo vệ nó. Dung dịch này tương đối ổn định và có thể giữ nó được 2-3 tháng. Đối với KNO_2 thì lượng cần lấy là 6,0770 gam. Nồng độ Nitrit (biểu diễn qua nguyên tố Nitơ) của dung dịch này là 1 gN/l.

Dung dịch chuẩn trung gian

Pha loãng 100 lần dung dịch chuẩn chính bằng cách lấy 1 ml chuẩn chính hòa với nước cất để thành 100 ml. Nồng độ dung dịch chuẩn trung gian là 0,01 gN/l hay 1 ml dung dịch có 0,01 mg Nitơ. Dung dịch này có thể giữ được trong 7 ngày.

Dung dịch chuẩn làm việc

Pha loãng 10 lần dung dịch chuẩn trung gian bằng cách lấy 10 ml chuẩn trung gian hòa với 90 ml nước cất. Như vậy, 1 mililit dung dịch chuẩn làm việc có 0,001 miligam Nitơ, hay nồng độ của nó là 1000 μgN/l. Dung dịch chuẩn làm việc chỉ được chuẩn bị trong ngày làm việc

Nước biển không có Nitrit

Nước biển khơi tầng mặt thường không có NO_2^- nên có thể sử dụng ngay nó. Có thể dùng phép thử định tính để kiểm tra lại (sẽ nói ở phần sau).

https://tieulun.hopto.org

4.4.3. Lấy và bảo quản mẫu nước

Mẫu nước có thể được lấy trực tiếp từ máy lấy nước vào các ống trụ dung tích 100 ml cho tới vạch mức nếu việc phân tích được tiến hành ngay không để lâu quá 3-4 giờ sau khi lấy mẫu. Nếu không phân tích ngay được thì mẫu nước phải lấy vào lọ có nút thật kín, cho vào mẫu 3-4 giọt Clorofooc và bảo quản nó ở nơi tối, nhiệt độ thấp.

4.4.4. Quá trình xác định

Bắt đầu ngày làm việc cần chuẩn bị dung dịch chuẩn làm việc và hóa chất Gris như đã mô tả.

Thí nghiệm định tính

Lấy 10 ml mẫu nước hòa với 1 ml Gris và hâm nóng hỗn hợp ở 70-80°C. Sau 10 phút đem so màu với chính mẫu nước vừa lấy (nhìn bằng mắt). Nếu có Nitrit thì ở mẫu nước có Gris sẽ xuất hiện màu hồng. Cường độ màu hồng phản ánh tương đối hàm lượng Nitrit của mẫu nước.

Phân tích định lượng

- Chuẩn bị loạt mẫu: Lấy 100 ml mỗi mẫu nước cho vào các ống trụ có vạch mức 100. Ghi số hiệu ống trụ tương ứng với số hiệu mẫu.

- Điều chế thang chuẩn: Dùng Micro Pipet lấy lần lượt 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 và 1 ml dung dịch chuẩn làm việc để hòa với nước biển không có Nitrit thành 100 ml. Các dung dịch của thang chuẩn sẽ có nồng độ tương ứng là 2, 4, 6, 8, 10 μgN/l. Ta có thể điều chế các dung dịch chuẩn có nồng độ khác với các giá trị trên, sao cho nó gần với nồng độ Nitrit dự kiến trong mẫu nước.

- Tạo màu cho chuẩn và mẫu: Sau khi mẫu nước và thang chuẩn có cùng nhiệt độ thì cho thêm vào mỗi một mẫu và mỗi một chuẩn 5 ml Gris, đậy nút các ống trụ, khuấy đều dung dịch bằng cách đảo lắc và để bất động chúng trong vòng 1 giờ. Sau

https://tieulun.hopto.org

thời gian này màu hồng sẽ hiện lên hoàn toàn và ta có thể tiến hành so màu giữa chuẩn và mẫu trên ống trụ Hener như khi xác định Phôtphat và Silicat. Ghi kết quả so màu vào sổ.

Khi đã phân tích hết số mẫu của loạt mẫu, tiếp tục chuẩn bị loạt mẫu mới và thang chuẩn mới. Số lượng mẫu của mỗi loạt cần phải thích hợp để chỉ được phép so màu trong thời gian màu ổn định.

4.4.5. Tính toán kết quả

Nếu nước biển tầng mặt (hoặc nước cất) dùng để chuẩn bị dung dịch chuẩn và thang chuẩn thực sự không có Nitrit thì kết quả phân tích được tính theo công thức:

$$NO_2\ (\mu gN/l) = C.h/H \qquad (4.8)$$

Trong đó NO_2 là nồng độ Nitrit của mẫu nước biểu diễn qua Nitơ nguyên chất và H là chiều cao của nó trong ống trụ Hener; C, h là các giá trị tương tự của dung dịch chuẩn trong ống trụ còn lại.

Nếu nước biển tầng mặt (hoặc nước cất) có Nitrit (có thể kiểm tra qua phép thử định tính) thì phải thực hiện thí nghiệm trắng nhằm xác định "độ bẩn" của nó. Trong trường hợp này, các công thức xác định "độ bẩn" và xác định nồng độ Nitrit của mẫu nước có dạng tương tự như khi xác định Photphat.

Nếu sử dụng nước cất để chuẩn bị dung dịch chuẩn thì kết quả tính toán phải có hiệu chỉnh theo độ muối. Số hiệu chỉnh này đã được tính sẵn và cho trong các bảng hải dương.

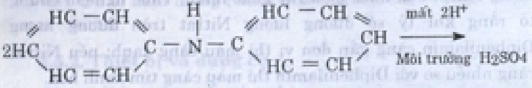
4.5. XÁC ĐỊNH NITRAT TRONG NƯỚC BIỂN

4.5.1. Phương pháp xác định

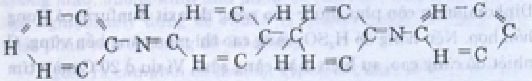
Phương pháp thông dụng để xác định Nitrat (NO_3^-) trong nước biển là phương pháp Diphenilamin. Khi cho Diphelinamin $((C_6H_5)_2NH)$ tác dụng với nước biển trong môi trường axit

https://tieulun.hopto.org

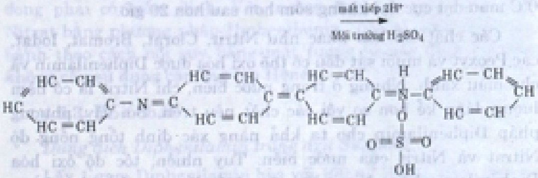
Sunfuric (H_2SO_4), nó sẽ bị Nitrat có trong nước biển ôxi hóa và sản phẩm tạo ra là muối Hynoit-Ymol (một dẫn xuất của Hynoit Dipheni-benzidin) có màu tím xanh. Cường độ của màu tỷ lệ với nồng độ Nitrat trong nước. Quá trình oxi hóa Diphenilamin trong môi trường axit được mô tả như sau:



(Dipheninamin $(C_6H_5)_2NH$)



(Diphenibenzidin - không màu)



(Hynoit-Ymol - tím xanh)

Nhiều công trình nghiên cứu bản chất các phản ứng ôxi hóa-khử cho rằng, sự ôxi hóa bởi chất ôxi hóa là Nitrat chỉ xảy ra khi môi trường có đủ lượng Clo. Bởi vậy rất có thể sự ôxi hóa Diphenilamin như đã mô tả không phải do chính Nitrat và axit Nitric (HNO_3) mà do Clo tự do và axit Nitrit (HNO_2) được tạo ra trong các phản ứng trung gian sau đây:

$$HNO_3 + 3HCl \rightarrow NOCl + 2H_2O + Cl_2$$

$$NOCl + H_2O \rightarrow HCl + HNO_2$$

https://tieulun.hopto.org

Độ bền của màu tím xanh phụ thuộc vào tỷ số giữa Diphenilamin và Nitrat và phụ thuộc vào nồng độ axit Sunfuric có mặt trong phản ứng. Bởi vậy, tốt nhất là nên chọn dung dịch Diphenilamin và axit Sunfuric có nồng độ cao trong khi hàm lượng Nitrat của nước biển rất khác nhau. Thực nghiệm chứng tỏ rằng khi tỷ số đương lượng Nitrat trên đương lượng Diphenilamin càng gần đơn vị thì màu càng xanh; nếu Nitrat càng nhiều so với Diphenilamin thì màu càng tím xanh hơn.

Tốc độ phá hủy màu ngoài sự phụ thuộc vào lượng thừa Diphenilamin còn phụ thuộc vào nồng độ axit Sunfuric có trong hỗn hợp. Nếu nồng độ H_2SO_4 càng cao thì màu càng bền vững. Ở nhiệt độ càng cao, sự hiện màu càng sớm. Ví dụ ở 20°C màu tím xanh cực đại hiện ra sau 5-6 giờ, sau đó màu cứ xanh dần đi, ở 0°C màu đạt cực đại không sớm hơn sau hơn 20 giờ.

Các chất ôxi hóa khác như Nitrit, Clorat, Bromat, Iodat, các Peoxyt và muối sắt đều có thể oxi hóa được Diphenilamin và cho màu xanh. Nhưng ở trong nước biển, chỉ Nitrit là có hàm lượng đáng kể hơn so với các chất nêu trên. Bởi vậy, phương pháp Diphenilamin cho ta khả năng xác định tổng nồng độ Nitrat và Nitrit của nước biển. Tuy nhiên, tốc độ ôxi hóa Diphenilamin bằng Nitrit lớn gấp nhiều lần so với ôxi hóa bằng Nirat. Cụ thể nếu ôxi hóa bằng Nitrit thì màu cực đại xuất hiện sau khoảng 15 phút, trong khi đó nếu ôxi hóa bằng Nitrat thì màu phát triển trong vòng vài giờ. Vì thế không nên tiến hành so màu quá sớm khi màu tím xanh do ôxi hóa bằng Nitrat chưa ổn định. Nếu so màu quá sớm thì có thể chỉ xác định được Nitrit là chính.

Ngoài phương pháp Diphenilamin xác định trực tiếp Nitrat như nêu trên, hiện nay phương pháp gián tiếp cũng đang được sử dụng rộng rãi trong hóa học biển. Nguyên tắc của phương pháp gián tiếp là khử toàn bộ Nitrat có trong mẫu nước cho đến

https://tieulun.hopto.org

Nitrit bằng cột Cadimi mạ đồng (phương pháp này ở đây không trình bày), sau đó xác định hàm lượng Nitrit của mẫu (phương pháp xác định Nitrit đã được trình bày ở mục 4.4). Như vậy, hàm lượng Nitrit (biểu diễn qua lượng Nitơ nguyên chất) trong trường hợp này chính là tổng hàm lượng Nitrat và Nitrit. Lấy tổng này trừ đi hàm lượng Nitrit thực của mẫu ta có hàm lượng Nitrat cần tìm.

4.5.2. Thiết bị và dụng cụ

Cần phải lựa chọn cẩn thận bộ ống nghiệm bằng thủy tinh không màu, đường kính như nhau, có nút thủy tinh mài. Những ống nghiệm này dùng để chuẩn bị thang chuẩn và đựng mẫu nước phân tích (khoảng 20-30 chiếc).

Ngoài ra cần phải có các loại Pipet, các bình đong, bình nhỏ giọt...và các dụng cụ thông thường khác. Các loại Pipet và bình đong phải có kiểm định. Với trường hợp xác định trực tiếp Nitrat bằng phương pháp Diphenilamin, việc so mẫu được tiến hành theo cách nội suy bằng mắt tương tự xác định pH nên không cần sử dụng cặp ống trụ Hener.

4.5.3. Hóa chất

Dung dịch Diphenilamin trong axit Sunfuric

Lấy 1 gam Diphenilamin hòa với 100 ml H_2SO_4 đậm đặc (tỷ trọng 1,84). Sau đó lấy 100 ml nước cất cho vào bình đong có vạch ở 1 lít, cho tiếp vào đó 5 ml dung dịch Diphenilamin vừa chuẩn bị và rót thật cẩn thận axit Sunfuric đậm đặc vào đến vạch mức. Xáo trộn chúng bằng que khuấy thủy tinh. Sau khi dung dịch nguội, bổ sung tiếp axit cho đến vạch và lại xáo trộn chúng.

Dung dịch Diphenilamin rất bền vững và có thể để lâu. Nếu dung dịch đã chuẩn bị có màu xanh nhạt đủ nhận biết thì chứng tỏ trong nó không có chất khử, nếu nó không màu (có chất khử) thì phải cải tạo lại nó.

https://tieulun.hopto.org

Trước khi cải tạo phải kiểm tra định tính xem có thực sự cần cải tạo hay không? Phép kiểm tra định tính dựa vào màu của thang chuẩn mà ta chuẩn bị được với sự tham gia của Diphenilamin "bẩn" (cách điều chế thang chuẩn sẽ được nói ở phần sau). Nếu trong vòng 2-3 giờ, mọi dung dịch của thang chuẩn đều hiện màu thì Diphenilamin vẫn sử dụng được để xác định Nitrat. Nếu một hoặc một số nào đấy dung dịch của thang chuẩn ở phần nồng độ nhỏ không hiện màu thì phải thực sự cải tạo lại Diphenilamin.

Để cải tạo lại dung dịch, phải dùng dung dịch KNO_3 mới điều chế (0,7 gam KNO_3 trong 1 lít nước cất). Thêm hóa chất này cho mỗi một 1 lít Diphenilamin một lượng đúng bằng lượng dung dịch chuẩn làm việc (cũng là KNO_3) có ở cái chuẩn đầu tiên hiện màu của thang chuẩn (tính từ đầu yếu của thang). Ví dụ, ta đã điều chế được thang chuẩn là 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 v.v..., chuẩn đầu tiên hiện màu tính từ đầu yếu của thang là chuẩn trong đó có 1,5 ml dung dịch chuẩn làm việc, thì phải thêm 1,5 ml KNO_3 mới điều chế cho mỗi một lít dung dịch Diphenilamin cần cải tạo.

Dung dịch chuẩn chính Kali Nitrat (KNO_3)

Lấy 0,3610 gam KNO_3 sạch, hòa tan trong 500 ml nước cất. Để bảo quản, phải thêm vào dung dịch 15-20 giọt Thủy ngân Clorua bão hòa (có thể thay bằng Clorofooc), nhưng sao cho thể tích của nó vẫn là 500 ml. Dung dịch chuẩn chính nhận được bằng cách pha chế như trên có nồng độ 100 mgN/l và có thể giữ được trong thời gian dài.

Dung dịch chuẩn làm việc

Lấy 1 ml chuẩn chính pha với nước cất thành 100 ml. Dung dịch này có nồng độ 1 mgN/l. Chỉ điều chế dung dịch chuẩn làm việc trong ngày làm việc.

https://tieulun.hopto.org

Dung dịch Natri Clorua 20%

Lấy 20 gam NaCl sạch đã được kết tinh hòa với 80 ml nước cất. Dung dịch này nhằm để tạo ra cái "nền" Clo trong thang chuẩn (sẽ nói rõ ở mục điều chế thang chuẩn).

Dung dịch bão hòa Thủy ngân Clorua ($HgCl_2$)

Lấy 2,5 gam $HgCl_2$ hòa với 100 ml nước cất. Khi dung dịch bão hòa thì $HgCl_2$ còn lại sẽ lắng xuống đáy bình. Dung dịch này là chất độc mạnh đòi hỏi phải thật cẩn thận khi sử dụng, vận chuyển và bảo quản, bình chứa dung dịch phải có dán nhãn ghi chữ "Độc". Đây là dung dịch dùng để bảo quản các dung dịch chuẩn và mẫu nước, tuy nhiên có thể thay thế nó bằng Clorofooc nếu không có $HgCl_2$.

Điều chế thang chuẩn

Thang chuẩn được điều chế từ dung dịch chuẩn làm việc có nồng độ 1 mgN/l. Đong chính xác bằng Pipét cho vào các bình có vạch mức 100ml những lượng dung dịch chuẩn làm việc như sau: 0.5; 1.0; 1.5; 2.0; 3.0; 4.0; 5.0; 6.0; 7.0; 8.0 và 10 ml. Pipet phải được tráng bằng dung dịch chuẩn làm việc trước khi lấy nó. Sau đó cho tiếp vào các bình này một lượng dung dịch NaCl 20% thích hợp, lượng này phải tương ứng với độ muối của mẫu nước nghiên cứu. Ví dụ khi độ muối của mẫu nước là 10-12‰ thì phải thêm 5 ml NaCl 20%, nếu độ muối là 32- 35 ‰ thì phải thêm 16 ml... Trong trường hợp loạt mẫu nước lấy lên có độ muối gần nhau thì tất cả các chuẩn của thang đều được thêm cùng một lượng NaCl 20% tương ứng với độ muối của mẫu.

Nếu mẫu nước lấy từ biển lên được phân tích ngay, nghĩa là mẫu không cần phải bảo quản thì các chuẩn lúc này cũng không cần phải thêm các hóa chất bảo quản, mà bổ sung ngay nước cất cho đến vạch mức 100. Trường hợp mẫu nước không được phân tích ngay (do các điều kiện khách quan) thì mẫu phải được bảo quản bằng Clorua thủy ngân hoặc Clorofooc (xem mục 4.5.4), lúc này bắt buộc các chuẩn cũng phải được bảo quản bằng chính

https://tieulun.hopto.org

các hóa chất đã bảo quản mẫu nước. Cụ thể là, nhỏ vào mỗi một bình của thang chuẩn 3-4 giọt dung dịch $HgCl_2$ bão hòa (hoặc Clorofooc) sau đó bổ sung nước cất vào cho đến vạch mức 100. Trong cả hai trường hợp, sau khi bổ sung nước cất cần khuấy trộn đều dung dịch cẩn thận bằng cách đảo lắc.

Thang chuẩn được chuẩn bị như trên sẽ có nồng độ tương ứng là 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 100 μgN/l. Khi phải chuẩn bị thang chuẩn có nồng độ cao từ 500 μg N/l trở lên thì có thể điều chế nó trực tiếp từ dung dịch chuẩn chính. Thang chuẩn chỉ chuẩn bị trong ngày làm việc, không sử dụng nó ở ngày hôm sau.

4.5.4. Lấy và bảo quản mẫu nước

Lấy mẫu để xác định Nitrat tương tự như lấy mẫu để xác định Phôtphat và Silic. Mẫu được phân tích càng sớm càng tốt. Nếu không phân tích được ngay trong vòng 6 giờ kể từ khi lấy mẫu thì phải bảo quản mẫu bằng cách thêm 3-4 giọt Clorua thủy ngân bão hòa (hoặc Clorofooc) cho 100 ml mẫu.

4.5.5. Quá trình xác định

Bắt đầu một ngày làm việc, ta chuẩn bị dung dịch chuẩn làm việc và thang chuẩn như đã mô tả. Tiếp đó chuẩn bị loạt mẫu nước phân tích với số lượng thích hợp.

Tạo mẫu cho chuẩn và mẫu

Đong thật chính xác 2 ml mỗi một chuẩn của thang chuẩn (kể từ nồng độ nhỏ đến lớn) và cho lần lượt vào các ống nghiệm sạch khô. Pipet phải được tráng 2 lần bằng chính chuẩn cần lấy. Sau đó đong 2 ml mỗi mẫu nước cần phân tích cho lần lượt vào các ống nghiệm sạch và khô khác (Pipet cũng phải được tráng bằng chính mẫu nước cần lấy). Tất cả các ống nghiệm phải hoàn toàn như nhau và để tránh nhầm lẫn, chúng phải được đánh số tương ứng với các chuẩn và số hiệu các mẫu. Thật cẩn thận,

https://tieulun.hopto.org

thêm tiếp 5 ml Diphenilamin vào tất cả các ống nghiệm có dung dịch chuẩn và mẫu nước. Khuấy trộn hỗn hợp trong các ống nghiệm bằng que thủy tinh lần lượt từ nồng độ nhỏ đến lớn. Trước đó que khuấy phải luôn luôn được giữ trong ống nghiệm có đầy axit Sunfuric 3:2 (60 ml H_2SO_4 đậm đặc hòa với 40 ml H_2O).

Nên chuẩn bị cả chuẩn số "0" vào một ống nghiệm mà ở đó chỉ có 2 ml nước cất và 5 ml Diphenilamin. Chuẩn số "0" dùng để xác lập hiệu chỉnh "độ bẩn" của hóa chất Diphenilamin.

Sau đó một thời gian (vài tiếng), màu tím xanh Hynoit-Ymol trong các ống nghiệm sẽ hiện lên. Cũng tại thời điểm này có thể biết được có cần phải cải tạo lại Diphenilamin hay không? Nếu phải cải tạo lại hóa chất thì toàn bộ công việc tạo mẫu cho chuẩn và mẫu phải làm lại từ đầu với sự tham gia của dung dịch Diphenilamin mới.

Cường độ màu đủ để so màu ở 18-20°C được phát triển trong 2-3 giờ và ổn định trong khoảng 2 giờ tiếp theo. Các dung dịch có nồng độ Nitrat lớn thì màu phát triển nhanh hơn và có thể so màu chúng sau 2 giờ kể từ khi tạo màu. Những dung dịch có nồng độ Nitrat nhỏ thì phải sau 3 giờ mới nên so màu. Không nên so màu sau 4 giờ và lâu hơn, vì lúc này màu bị phá hủy dần. Với thời gian hiện màu như trên đủ để nhiệt độ của mẫu và chuẩn như nhau.

So màu của mẫu với chuẩn

Việc so màu được tiến hành qua phép nội suy bằng mắt hoặc nhờ các thiết bị so màu như máy so màu quang điện, phổ quang kế... Khi so màu bằng mắt, ống nghiệm có nước nghiên cứu được đặt giữa hai ống nghiệm chuẩn có màu gần nhất (giống như khi xác định pH). Đáp số được giải quyết bằng phép nội suy. Ghi kết quả nội suy vào sổ chuyên môn.

4.5.6. Tính toán kết quả

Kết quả so mẫu bằng phép nội suy như đã mô tả (hoặc so màu trên các thiết bị so màu) được chấp nhận làm kết quả phân tích Nitrat của mẫu nước. Tuy nhiên cần chú ý là phương pháp Diphenilamin cho khả năng xác định tổng nồng độ Nitrat và Nitrit nếu tiến hành so màu quá sớm. Vì vậy, kết quả cuối cùng nhận được có thể phải hiệu chỉnh theo sự có mặt của Nitrit trong mẫu.

4.5.7. Chú ý

Toàn bộ công việc xác định Nitrat phải tuân theo đúng quy trình đã chỉ dẫn, việc đong đo phải thật chính xác, dụng cụ và hóa chất phải thật sạch sẽ. Các ống nghiệm để chứa dung dịch của thang chuẩn và mẫu nước cần được rửa cận thận bằng axit Sunfuric đặc (ngâm trong axit từ 5-6 ngày), sau đó sấy khô. Nếu không có máy sấy, các ống nghiệm phải được đổ đầy axit giữa hai lần xác định loạt mẫu.

4.6. SỬ DỤNG THIẾT BỊ SO MÀU XÁC ĐỊNH CÁC HỢP PHẦN DINH DƯỠNG TRONG NƯỚC BIỂN

4.6.1. Nguyên tắc chung

Như đã nêu ở mục 4.1, hiện nay Hóa học biển đang sử dụng rộng rãi các máy và thiết bị so màu (như máy so màu quang điện, phổ quang kế...). Đó là các phương tiện trợ giúp cho người phân tích làm việc đạt hiệu quả cao hơn. Phần này giới thiệu những nét cơ bản nhất về máy so màu quang điện (với phổ quang kế và các thiết bị so màu hiện đại khác có thể tìm được trong các tài liệu chuyên môn tại các phòng thí nghiệm).

https://tieulun.hopto.org

Bộ phận quan trọng của máy so màu quang điện là tế bào quang điện. Nó có nhiệm vụ đóng mạch điện khi có ánh sáng chiếu vào. Cường độ dòng điện qua mạch (thể hiện trên đồng hồ đo) tỷ lệ thuận với cường độ ánh sáng chiếu vào tế bào quang điện. Kèm theo máy còn có những Cuvet và kính lọc. Cuvet là một cốc thủy tinh trong suốt (thường có dạng hình hộp hoặc dạng trụ) dùng để chứa dung dịch khi so màu. Kính lọc sáng có nhiệm vụ thay đổi cường độ ánh sáng chiếu vào dung dịch đựng trong Cuvet.

Theo định luật cơ bản của quang học, ánh sáng chiếu vào một vật thể trong suốt sẽ được phân tích thành các thành phần phản xạ, hấp thụ và truyền qua. Những thành phần này có mối liên hệ theo định luật bảo toàn là:

$$I_o = I_p + I_h + I_t \qquad (4.9)$$

Trong đó I_o là cường độ dòng ánh sáng tới (nguồn sáng), I_p- phản xạ ở bề mặt vật thể, I_h -vật thể hấp thụ, I_t - truyền qua vật thể.

Do nguồn sáng của máy là cố định, mặt khác khi làm việc với máy so màu quang điện, người ta luôn dùng một loại Cuvet nên dòng phản xạ ở mặt Cuvet cũng là cố định, đã dẫn đến điều là các dòng I_o và I_p không liên quan đến sự biến đổi của I_h và I_t. Từ đó suy ra cường độ dòng truyền qua I_t chỉ phụ thuộc (tỷ lệ nghịch) vào cường độ dòng hấp thụ I_h. Khi dòng truyền qua I_t chiếu vào tế bào quang điện, mạch điện được nối liền. Cường độ dòng điện trên mạch phụ thuộc vào cường độ dòng I_t và do vậy nó cũng phụ thuộc vào cường độ dòng I_h.

Ở máy so màu quang điện, vật thể được chiếu sáng chính là Cuvet có chứa dung dịch đã hiện màu. Khi ánh sáng đi qua lớp dung dịch, nó sẽ bị hấp thụ một phần (I_h) - phần này tỷ lệ với cường độ màu của dung dịch, nghĩa là tỷ lệ với nồng độ chất tan

https://tieulun.hopto.org

trong dung dịch, phần còn lại (I_t) được đưa tới tế bào quang điện. Những bộ phận khác nhau của máy có nhiệm vụ biến I_t (cũng có nghĩa là biến I_h) thành tín hiệu và thể hiện trên một đồng hồ. Giá trị mà đồng hồ biểu diễn gọi là "mật độ quang học của dung dịch". Hiển nhiên, mật độ quang học của dung dịch tỷ lệ với nồng độ của nó.

Trong trường hợp nồng độ dung dịch quá nhỏ, tức là dòng hấp thụ I_h nhỏ thì dòng ánh sáng truyền qua I_t có thể xấp xỉ bằng dòng ánh sáng tới I_o. I_t lớn như vậy có thể làm cho tế bào quang điện "quá tải". Trường hợp này phải sử dụng kính lọc để giảm bớt I_o, cũng có nghĩa là giảm bớt I_t.

Nếu đo được mật độ quang học của dung dịch cần phân tích nồng độ, so sánh với mật độ quang học của dung dịch chuẩn (đã biết trước nồng độ) ta có thể dễ dàng xác định được nồng độ của dung dịch cần phân tích.

Sử dụng máy so màu quang điện để xác định nồng độ các nguyên tố vi lượng trong nước biển rất tiện lợi. Nó có thể xác định nhanh chóng nồng độ của dung dịch, số lượng mẫu phân tích trong mỗi loạt mẫu cũng nhiều gấp bội so với việc so màu bằng các ống trụ Hener. Thêm vào đó, những sai sót chủ quan của người phân tích cũng bị loại trừ.

4.6.2. Quá trình xác định

Chuẩn bị loạt mẫu, điều chế thang chuẩn và tạo màu cho chúng

Các quá trình này được thực hiện như đã mô tả khi xác định Phôtphat, Silic, Nitrit, Nitrat bằng phương pháp so màu bằng mắt. Chỉ khác là do tốc độ so màu trên máy nhanh hơn nhiều so với so màu trên ống trụ Hener nên số lượng mẫu của mỗi loạt cũng cần phải chuẩn bị nhiều hơn để đủ phân tích

https://tieulun.hopto.org

trong thời gian ổn định màu, số lượng dung dịch chuẩn của thang chuẩn cần ít hơn. Khi màu của chuẩn và mẫu ổn định thì có thể bắt đầu so màu trên máy.

Đo mật độ quang học của các dung dịch chuẩn

Trước khi đo mật độ quang học của các chuẩn, cần kiểm tra nguồn điện và các bộ phận của máy cẩn thận. Trường hợp máy chạy "không tải" mà kim đồng hồ không chỉ đúng vạch số "0", ta cần chỉnh lại vị trí của kim bằng một số nút chức năng của máy.

Sau khi đã kiểm tra máy an toàn và nhận thấy màu của chuẩn và mẫu đã ổn định, ta rót một dung dịch chuẩn vào Cuvet và đặt Cuvet này vào vị trí trên máy, bật công tắc chức năng đo của máy, ghi số đọc mật độ quang học trên đồng hồ. Làm lại lần nữa để lấy số đọc trung bình. Rửa sạch Cuvet và tiếp tục đo mật độ quang học của dung dịch chuẩn khác.

Đo mật độ quang học của mẫu nước

Quá trình được thực hiện như khi đo mật độ quang học các dung dịch chuẩn. Cần chú ý rằng khi đo mật độ quang học của chuẩn mà dùng Cuvet và kính lọc nào thì khi đo cho mẫu cũng phải dùng chính Cuvet và kính lọc đó. Tốt hơn là không nên nhấc kính lọc ra khỏi vị trí ban đầu trong suốt quá trình xác định.

4.6.3. Tính toán kết quả

Xây dựng tương quan chuẩn D-C

Ở đây D là mật độ quang học của dung dịch chuẩn và C là nồng độ của nó. Trên mặt phẳng tọa độ D-C (trục tung là D, trục hoành là C), ta xác định những điểm có tọa độ D, C tương ứng theo số liệu đo mật độ quang học của các dung dịch chuẩn. Kẻ đường thẳng trung bình qua các điểm đó ta có đường chuẩn D-C.

Về mặt lý thuyết, quan hệ D-C là tuyến tính bậc nhất (đường thẳng), do vậy chỉ cần hai cặp số liệu D-C là ta có được đường thẳng chuẩn và đường chuẩn này sẽ đi qua mọi điểm có

https://tieulun.hopto.org

tọa độ D-C khác nhau. Nhưng do những sai số ngẫu nhiên nên các điểm không nằm trên đường thẳng. Vì vậy ta cần phải có nhiều cặp số liệu D-C và thay cho việc kẻ đường thẳng trung bình qua các điểm, ta sẽ xác định đường chuẩn bằng phương pháp hồi quy tuyến tính bậc nhất. Phương trình biểu diễn tương quan D-C có dạng:

$$D = a.C + b \qquad (4.10)$$

Trong đó a, b là các hệ số tương quan.

Đường thẳng xây dựng từ phương trình tương quan 4.10 chính là đường chuẩn D-C trung bình. Vì mỗi một loạt mẫu có một thang chuẩn riêng, nghĩa là có một đường chuẩn D-C riêng nên không được sử dụng đường chuẩn của loạt mẫu này cho loạt mẫu khác và ngược lại.

Tính nồng độ chất tan của mẫu nước

Từ giá trị đo mật độ quang học của mẫu nước, căn cứ vào đường chuẩn D-C của loạt mẫu đó (hoặc phương trình hồi quy 4.10) dễ dàng tìm được nồng độ chất tan của mẫu. Đường chuẩn D-C được coi như toán đồ cho loạt mẫu.

Tính các số hiệu chỉnh

Để tìm được số hiệu chỉnh "độ bẩn" của hóa chất, nước cất và nước biển không có yếu tố xác định, ta phải làm thí nghiệm trắng. Thí nghiệm trắng được thực hiện bằng việc đo mật độ quang học của nước cất đã có hóa chất đặc trưng, hoặc "nước biển sạch" đã có hóa chất đặc trưng. Từ đường chuẩn hoặc phương trình tương quan, dễ dàng xác định được "độ bẩn" của các đối tượng trên.

4.6.4. Thứ tự công việc

Bước 1: Chuẩn bị loạt mẫu và điều chế thang chuẩn. Cần chuẩn bị cả chuẩn số "0" để xác định các số hiệu chỉnh.

https://tieulun.hopto.org

Bước 2: Tạo màu cho thang chuẩn và mẫu.

Cả hai bước này được thực hiện như đã mô tả ở các mục trước.

Bước 3: Khi màu của chuẩn và mẫu đã ổn định thì tiến hành đo mật độ quang học cho từng dung dịch chuẩn và từng mẫu của loạt mẫu đã chuẩn bị. Ghi kết quả đo vào sổ chuyên môn.

Bước 4: Lặp lại từ bước 1 cho loạt mẫu khác và thang chuẩn khác.

Bước 5: Việc tính toán kết quả được thực hiện sau khi phân tích hết loạt mẫu hoặc sau ngày làm việc. Cần đặc biệt chú ý là mỗi một loạt mẫu đều có thang chuẩn riêng của nó nên không được sử dụng tương quan D-C của loạt mẫu này cho loạt mẫu khác.

4.7. XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG CHẤT HỮU CƠ TRONG NƯỚC BIỂN QUA NHU CẦU ÔXY HÓA HỌC (COD)

4.7.1. Giới thiệu chung

Trong nước biển có tồn tại những hợp phần vô sinh có khả năng tiêu thụ khí Ôxy hòa tan bằng các phản ứng hóa học. Nguồn gốc và hàm lượng những hợp phần này trong nước biển rất khác nhau, bản chất và tính chất hóa học của chúng cũng rất khác nhau và còn ít được nghiên cứu. Chẳng hạn, theo quan hệ hóa học giữa chúng với Ôxy hoặc một số chất khác thì đại đa số trong chúng có tính khử, một số lại có tính ôxy hóa. Tuy nhiên, dù mang đặc trưng nào thì những hợp phần này cũng vẫn có khả năng tiêu thụ một lượng Ôxy hòa tan trong nước biển. Tập hợp những chất và hợp chất có khả năng tiêu thụ Ôxy hòa tan như trên tạo nên "nhu cầu ôxy hóa học" của nước biển (tức là khả năng tiêu thụ Ôxy trong các phản ứng ôxy hóa khử xảy ra trong nước), ký hiệu là COD (Chemical Oxygen Demand).

https://tieulun.hopto.org

Những hợp phần có khả năng tiêu thụ Ôxy trong nước biển bằng con đường hóa học như đã nêu thường có nguồn gốc là các chất hữu cơ, chủ yếu là những hợp chất phức tạp và đa dạng của Cacbon. Như vậy, nhu cầu ôxy hóa học của nước biển được tạo nên chủ yếu do hợp phần chất hữu cơ có mặt trong nước. Do đó có thể dùng COD để đặc trưng định lượng cho hàm lượng của hợp phần này. Tuy nhiên vì đại đa số các chất hữu cơ có trong nước biển đều mang đặc trưng khử nên COD của nước biển chủ yếu đặc trưng cho khả năng tiêu thụ Ôxy hòa tan trong quá trình ôxy hóa các chất hữu. Với ý nghĩa đó, COD của nước biển được gọi là "độ ôxy hóa của nước biển".

Nguồn cung cấp các chất hữu cơ cho nước biển chủ yếu là do phân hủy tàn tích hữu cơ và các sản phẩm của quá trình hoạt động sống của động thực vật biển, các xác động thực vật chết... Ngoài ra, chất hữu cơ còn được cung cấp từ các dòng lục địa, từ nguồn nước thải của công nghiệp và sinh hoạt (đặc biệt là công nghiệp chế biến cá, giấy và dầu lửa). Chính vì vậy, COD của nước biển còn được coi là một chỉ tiêu của ô nhiễm môi trường. Nghiên cứu COD của nước biển cũng có nghĩa là nghiên cứu lượng chất hữu cơ trong biển, đó là một thông số quan trọng trong việc tính toán chu trình chuyển hóa vật chất và năng lượng trong hệ sinh thái biển.

4.7.2. Phương pháp xác định COD nước biển

Để ôxy hóa được hết các chất hữu cơ có trong 1 thể tích nước biển, người ta cho thể tích nước biển ấy tác dụng với một chất ôxy hóa hoạt động hóa học cao. Trị số "nhu cầu ôxy hóa học" của nước biển được xác định bằng lượng chất ôxy hóa đã tiêu thụ trong quá trình này và biểu diễn bằng số miligam Ôxy của chất ôxy hóa đó.

Phương pháp xác định COD của nước biển theo nguyên tắc trên đã được B. A. Skopinshev đề xuất năm 1948-1950 với nội

https://tieulun.hopto.org

dung "ôxy hóa nước biển bằng Kali Pemanganat" (còn gọi là phương pháp Skopinshev). Về nguyên tắc, khi cho $KMnO_4$ tác dụng với các chất hữu cơ (trong nước biển) thì Mangan hóa trị 7 có thể chuyển thành hóa trị 4, 3 hoặc 2 tuỳ thuộc vào điều kiện của môi trường xảy ra phản ứng là axit, trung tính hay kiềm.

$$Mn^{+7} + 3e^- \rightarrow Mn^{+4} + e^- \rightarrow Mn^{+3} + e^- \rightarrow Mn^{+2}$$

Cụ thể, nếu môi trường là axit tính (có nhiều H^+) thì Mangan7 của $KMnO_4$ sẽ chuyển thành Mangan2. Ví dụ phản ứng giữa $KMnO_4$ và chất hữu cơ là axit Oxalic $H_2C_2O_4$ xảy ra trong môi trường axit như sau:

$$2KMnO_4+5H_2C_2O_4+3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4+2MnSO_4+8H_2O+10CO_2$$

Hoặc viết ở dạng ion là:

$$2(MnO_4)^- + 5(C_2O_4)^{-2} + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{+2} + 8H_2O$$

Nhưng không thể sử dụng môi trường axit để xác định COD của nước biển, vì trong điều kiện như vậy các muối Clorua vốn có rất nhiều trong nước biển cũng bị ôxy hóa và giải phóng Clo và do vậy sẽ tiêu hao thêm một lượng $KMnO_4$. Bởi vậy, nếu hàm lượng Clo trong mẫu nước lớn hơn 0,3‰ (ngưỡng này còn nhỏ hơn nhiều so với độ Clo của nước biển) thì để xác định COD của mẫu, chỉ có thể sử dụng môi trường là trung tính hoặc kiềm yếu. Môi trường nước biển hoàn toàn thỏa mãn điều kiện này vì pH của nước biển chỉ dao động trong khoảng hẹp 7,6 đến 8,4.

Trong môi trường trung tính (hoặc kiềm yếu), phản ứng giữa Kali Pemanganat và chất khử hữu cơ có trong nước (ví dụ như $H_2C_2O_4$) xảy ra như sau:

$$2KMnO_4 + 3H_2C_2O_4 \rightarrow 2MnO_2 + K_2CO_3 + 5CO_2 + 3H_2O \qquad (4.I)$$

Ở phản ứng này : $Mn^{+7} + 3e^- = Mn^{+4}$

Để xác định lượng $KMnO_4$ đã chỉ dùng cho phản ứng ôxy hóa-khử các chất khử hữu cơ của một thể tích nước biển, đầu tiên người ta đưa vào thể tích ấy một lượng xác định dung dịch

https://tieulun.hopto.org

$KMnO_4$ có nồng độ biết trước, gọi là lượng ban đầu (phải có dư). Sau khi phản ứng ôxy hóa-khử xảy ra hoàn toàn (tăng tốc độ của phản ứng bằng cách đun sôi hỗn hợp), người ta xác định lượng $KMnO_4$ còn lại. Hiệu của lượng $KMnO_4$ ban đầu với lượng còn lại sẽ là kết quả cần tìm.

Phương pháp tốt nhất để xác định lượng $KMnO_4$ còn lại là phương pháp chuẩn độ Iôt. Nếu cho lượng $KMnO_4$ còn lại tác dụng với KI trong môi trường axit thì Iôt được giải phóng. Phương trình phản ứng là:

$$2KMnO_4 + 10\,KI + 8\,H_2SO_4 = 6K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5I_2 \quad (4.II)$$

Xác định được lượng Iốt tự do này cũng có nghĩa là xác định được lượng $KMnO_4$ còn lại. Lượng Iôt kể trên được xác định bằng việc chuẩn độ hỗn hợp ở phản ứng 4.II bằng dung dịch Thyosunfit có nồng độ biết trước, giống như khi xác định Ôxy hòa tan (xem mục 2.1 chương 2). Thể tích dung dịch Thyosunfit tiêu hao trong quá trình này tương quan với lượng Iốt tự do ở phản ứng 4.II và do đó tương quan với lượng $KMnO_4$ còn lại.

Để việc tính toán đơn giản, lượng $KMnO_4$ ban đầu đưa vào mẫu cũng được xác định tương quan với thể tích dung dịch Thyosunfit (sẽ được nói rõ ở mục 4.7.6 chương này). Do vậy, hiệu số giữa lượng dung dịch Thyosunfit tương quan với lượng $KMnO_4$ ban đầu và lượng dung dịch Thyosunfit tương quan với lượng $KMnO_4$ còn lại, sẽ tỷ lệ với lượng $KMnO_4$ đã chỉ dùng để ôxy hóa hết các chất hữu cơ của mẫu nước. Số miligam Ôxy có trong lượng $KMnO_4$ đã tiêu hao trong quá trình này định lượng cho COD của mẫu nước.

4.7.3. Dụng cụ và thiết bị

- Biuret dung tích 25 ml, tốt nhất là dùng loại tự động xác lập vạch số "0". Biuret phải có kiểm định kèm theo. Có thể dùng ngay Biuret phân tích Ôxy hòa tan.

https://tieulun.hopto.org

- Pipet tự động 10 ml (1 chiếc), Pipet 100, 50 ml (mỗi loại 1 chiếc), Pipet 1ml (1 chiếc). Các Pipet cũng phải có kiểm định.

- Bình tam giác 250 ml, nút có đánh số (6 chiếc).

- Ống làm lạnh dùng để làm lạnh mẫu sau khi đun sôi (6 chiếc). Dạng của ống như mô tả trên hình 4.3.

Hình 4.3: Bình tam giác và thiết bị làm lạnh

- Lò đun điện hoặc đèn cồn, bếp dầu.

- Các chai lọ và dụng cụ thông thường khác.

4.7.4. Hóa chất

Dung dịch 0,02N Natri Thyosunfit ($Na_2S_2O_3$)

Dung dịch này cùng các dung dịch chuẩn để xác định hệ số hiệu chỉnh độ chuẩn cho nó (như $K_2Cr_2O_7$ 0,02N hoặc $KH(IO_3)_2$

https://tieulun.hopto.org

0,02N...) và dung dịch tinh bột để chỉ thị màu được chuẩn bị như ở phần xác định Ôxy hòa tan (xem mục 2.1, chương 2).

Dung dịch 0,02N Kali Pemanganat

Lấy thật chính xác 0,32 gam tinh thể $KMnO_4$ hòa với một lít nước cất, như vậy 1 ml dung dịch có 0,16 mgO_2. Trước khi sử dụng phải để bất động dung dịch trong bóng tối 10 ngày, sau đó thận trọng gạt bỏ cặn màu sáng. Dung dịch được bảo quản trong bình xẫm màu.

Dung dịch Axit Sunfuric 1:3

Lấy 25 ml H_2SO_4 đậm đặc (tỷ trọng 1,84) hòa với 75 ml nước cất, cho thêm vào đó vài giọt $KMnO_4$ để làm sạch chất khử. Yêu cầu dung dịch phải có màu hồng nhạt ổn định.

Muối Kali Iotua (KI) kết tinh

Cân sẵn và gói thành nhiều gói, mỗi gói 0,5 gam và bảo quản nó ở chỗ kín. Có thể sử dụng ngay dung dịch KI 10% để thay cho các gói KI này.

4.7.5. Lấy và bảo quản mẫu nước

Lọ lấy mẫu nước biển để xác định COD cần phải sạch và có nút kín. Trước khi lấy mẫu phải tráng lọ 2-3 lần bằng chính nước cần lấy. Việc xác định phải càng sớm càng tốt và không nên để quá một ngày đêm.

4.7.6. Qúa trình xác định

Kiểm tra độ chuẩn dung dịch Thyosunfit

Công việc này phải thực hiện mỗi ngày một lần trước lúc xác định COD. Quá trình kiểm tra độ chuẩn và xác định hệ số

https://tieulun.hopto.org

hiệu chỉnh độ chuẩn của dung dịch Thyosunfit được thực hiện như khi xác định Ôxy hòa tan (xem mục 2.1, chương 2).

Xác định tương quan Thyosunfit - Kali Pemanganat

Về nguyên tắc, ta đã biết trước lượng $KMnO_4$ ban đầu đưa vào mẫu. Nhưng vì lượng $KMnO_4$ còn lại được xác định theo thể tích Thyosunfit nên để cho đơn giản việc tính toán kết quả, lượng $KMnO_4$ ban đầu cũng được xác định theo thể tích Thyosunfit (xem phần phương pháp xác định). Công việc này phải được thực hiện mỗi ngày một lần trước lúc xác định COD của loạt mẫu nước.

Cho vào bình tam giác 0,5 gam KI kết tinh (hoặc 5 ml dung dịch KI 10%), 100 ml nước cất và 2 ml H_2SO_4 1:3. Sau đó dùng Pipet đã kiểm định (tốt nhất là loại tự động) lấy thật chính xác 10 ml dung dịch 0,02N $KMnO_4$ cho tiếp vào bình tam giác. Khi đó phản ứng 4.II giải phóng Iốt xảy ra. Dùng Thyosunfit đã kiểm tra nồng độ để chuẩn độ hỗn hợp kể trên. Trong quá trình chuẩn độ không ngừng đảo lắc bình để hòa trộn hỗn hợp. Trước khi gần kết thúc, cho vào hỗn hợp đang bị chuẩn độ 1 ml dung dịch tinh bột, chất lỏng sẽ có màu xanh lam. Tiếp tục chuẩn độ hỗn hợp thật cẩn thận cho đến mất màu hoàn toàn. Ghi số đọc trên Biuret vào sổ chuyên môn.

Xác định COD của mẫu nước

Lấy chính xác 100 ml mẫu nước (bằng Pipet 100ml) và 10 ml dung dịch 0,02N $KMnO_4$ cho vào bình tam giác, cổ bình được đậy bằng ống làm lạnh có vòng đệm thủy tinh (hình 4.3). Đun sôi hỗn hợp để tăng tốc độ phản ứng, thời gian sôi đúng 10 phút. Như vậy phản ứng 4.I ôxy hóa các chất hữu cơ trong mẫu đã xảy ra hoàn toàn. Sau đó làm nguội hỗn hợp đúng 30 phút trong chậu làm lạnh cho đến nhiệt độ phòng.

Mẫu nước sau khi làm nguội sẽ có màu tím hồng hoặc tím xanh. Khi đó, tất cả các chất khử hữu cơ có trong mẫu nước đều

https://tieulun.hopto.org

bị Kali Pemanganat ôxy hóa hết. Bây giờ ta cần xác định lượng $KMnO_4$ còn lại.

Ngay sau khi làm nguội, người ta cho vào mẫu một gói KI (0,5 gam) đã cân sẵn và 5 ml dung dịch H_2SO_4 1:3. Khi đó lượng $KMnO_4$ còn lại sẽ phản ứng với KI trong môi trường axit để giải phóng Iốt như đã thấy ở phản ứng 4.II. Ngay lập tức chuẩn độ hỗn hợp này bằng dung dịch Thyosunfit đã kiểm tra độ chuẩn và đã xác định tương quan, cho đến khi hỗn hợp có màu vàng nhạt thì cho vào đó 1 ml dung dịch tinh bột, dung dịch sẽ có màu xanh lam. Tiếp tục chuẩn độ hỗn hợp đến không màu. Ghi số đọc trên Biuret vào sổ.

Nếu sau khi làm nguội, mẫu có màu nâu hung chứng tỏ hàm lượng chất hữu cơ trong mẫu lớn hơn dự đoán, đến nỗi lượng 10 ml dung dịch $KMnO_4$ 0,02N đưa vào mẫu không đủ để ôxy hóa chúng. Cần phải làm lại với qui mô lớn hơn: lấy chính xác 50 ml mẫu cùng 50 ml nước cất cho vào bình tam giác (chứ không phải lấy 100 ml mẫu nữa). Lượng các hóa chất khác đưa vào mẫu và quá trình chuẩn độ hoàn toàn như đã mô tả.

Vì trong nước cất cũng có thể chứa chất hữu cơ nên cần phải làm thí nghiệm kiểm tra, trong đó coi nước cất như nước mẫu và ta cũng xác định "COD của nước cất" như đối với mẫu.

Để phép xác định COD được chính xác, cần tuân thủ những điểm sau:

- Bình tam giác phải được rửa thật kỹ và trước mỗi lần dùng phải được tráng cẩn thận bằng nước cất.

- Bếp phải có lưới sắt để đáy bình nóng đều và phải điều chỉnh được sao cho trong vòng 3-5 phút kể từ khi bắt đầu đun thì mẫu nước sôi, trong khi nước sôi ngọn lửa không nên quá mạnh để tránh nước bắn tung lên. Thời điểm sôi được tính từ khi bắt đầu xuất hiện các bóng hơi. Thời điểm này cần được ghi

https://tieulun.hopto.org

lại và phải theo dõi đồng hồ để đúng 10 phút sau khi sôi thì bắt đầu làm lạnh mẫu. Thời gian làm lạnh 30 phút.

4.7.7. Tính toán kết quả

Độ ôxy hóa của nước biển được tính theo công thức sau:

$$COD(mgO_2/l) = \frac{8.(a-b).N.K.1000}{V} \qquad 4.11$$

Trong đó, 8 là trọng lượng đương lượng của Ôxy; a- thể tích dung dịch Thyosunfit đã sử dụng trong phép xác định tương quan; b- thể tích dung dịch Thyosunfit sử dụng khi chuẩn độ mẫu nước; N- độ chuẩn của dung dịch Thyosunfit; K- hệ số hiệu chỉnh độ chuẩn; V - thể tích mẫu nước lấy để phân tích.

https://tieulun.hopto.org

$KMnO_4$ còn lại.

Ngay sau khi làm nguội, [illegible] KI (0,5 gam) đã cân sẵn và 5 ml dung dịch H_2SO_4 1:3. Khi đó lượng $KMnO_4$ còn lại sẽ phản ứng với KI trong môi trường axit để giải phóng Iot [illegible] hỗn hợp này bằng dung dịch Thyosunfit đã kiểm tra độ chuẩn [illegible]

[illegible]

Nếu hàm lượng chất hữu cơ trong mẫu lớn hơn dự đoán, đến nỗi lượng 10 ml dung dịch $KMnO_4$ 0,02N đưa vào mẫu không đủ để oxy hoá [illegible]. Cần phải làm lại với qui mô lớn hơn: lấy chính xác 50 ml [illegible] 50 ml nước cất cho vào bình tam giác (Chú không [illegible] nữa). Lượng các hóa chất khác đưa vào [illegible] chuẩn độ hoàn toàn như đã mô tả.

Vì trong nước cất cũng có thể chứa chất hữu cơ nên cần phải [illegible] trong đó coi nước cất như nước mẫu [illegible] "mẫu nước cất" như đối với mẫu.

Để [illegible] cần tuân thủ những điểm sau:

Bình tam giác [illegible] và trước mỗi lần [illegible] bằng nước cất.

[illegible] sôi đều và phải đều [illegible] 1-2 phút kể từ khi bắt đầu đun tới [illegible] sôi ngọn lửa không nên quá mạnh [illegible] Thời điểm sôi được tính từ khi [illegible] Thời điểm này cần được ghi

TÀI LIỆU THAM KHẢO CHÍNH

1. Đoàn Bộ,1990:

Giáo trình Hóa học nước tự nhiên.

NXB Đại học Tổng hợp Hà Nội, 149 tr.

2. Lưu Văn Diệu, 1996:

Nghiên cứu đặc điểm thủy hóa và chất lượng nước vùng biển ven bờ Quảng Ninh-Hải Phòng (từ vịnh Hạ Long đến bán đảo Đồ Sơn).

Luận án PTS, ĐHTH Hà Nội, 158 tr.

3. АН СССР, 1978:

Методы гидрохимических исследовании океана.

Издательство "Наука" М.

4. МОНИН А.С. ..., 1979:

Химия океана. Том 1: Химия вод океана.

Издательство "Наука" Москва.

5. ГОИН, 1959:

Руководство по морским гидрохимическим иследованиям.

Гидрометеорологическое издательство отделение Москова

6. ГОИН, 1975:

Океанографические таблицы.

Гидрометеоиздат. Ленинград.

https://tieulun.hopto.org

CÁC PHƯƠNG PHÁP
PHÂN TÍCH HÓA HỌC NƯỚC BIỂN

(Giáo trình dùng cho sinh viên chuyên ngành Hải dương học)

Giáo trình được biên soạn để giảng dạy cho sinh viên chuyên ngành Hải dương học, Đại học Quốc gia Hà Nội. Nội dung giáo trình chủ yếu đề cập đến các phương pháp phân tích hóa học nước biển đang được sử dụng rộng rãi trong nghiên cứu biển ở Việt Nam và thế giới để xác định các hợp phần hòa tan trong nước biển, bao gồm độ muối, pH, độ kiềm, khí Ôxy hòa tan, khí Sunfuhydro hòa tan, các hợp phần dinh dưỡng vô cơ Phốtphat, Silicat, Nitrit, Nitrat và độ ôxy hóa của nước biển. Đây là các yếu tố hóa học và môi trường biển thường được quan tâm trong mọi chuyến điều tra khảo sát biển.

METHODS FOR CHEMISTRY ANALYSING OF MARINE WATER

The text-book is designed for students of Oceanography of Vietnam National University, Hanoi. The main contents are to supply the widely used methods on oceanography for analysing marine water samples to determine the dissolved chemicals: Salinity, pH, Alkalinity, Dissolved Oxygen and Sunfuhydro, Phosphate, Silicate, Nitrite, Nitrate and Chemical Oxygen Demand. The elements are always important in marine investigations.

https://tieulun.hopto.org

Loại

Số:

Giá: 12.200đ

https://tieulun.hopto.org